

ERMITTLUNG KINETISCHER PARAMETER AUS INTEGRALREAKTORDATEN

**Versuchsplanung, Parameterschätzung und Parameterbewertung,
dargestellt an der partiellen katalytischen Oxidation
von Propen als Beispiel einer Konsektivreaktion**

von

Manfred Köppner

Erlangen 1975

1975 # 337

ERMITTLUNG KINETISCHER PARAMETER AUS INTEGRALREAKTORDATEN

**Versuchsplanung, Parameterschätzung und Parameterbewertung,
dargestellt an der partiellen katalytischen Oxidation
von Propen als Beispiel einer Konsekutivreaktion**

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt

von

Manfred Köppner

Erlangen 1975



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: 27. 5. 1975

Tag der Promotion: 24. 7. 1975

Dekan: Prof. Dr. H. J. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hofmann

Prof. Dr. S. Peter

1. Einleitung	1
2. Hauptteil	2
2.1. Abschnitt 1	3
2.2. Abschnitt 2	4
2.3. Abschnitt 3	5
2.4. Abschnitt 4	6
2.5. Abschnitt 5	7
2.6. Abschnitt 6	8
2.7. Abschnitt 7	9
2.8. Abschnitt 8	10
2.9. Abschnitt 9	11
2.10. Abschnitt 10	12
2.11. Abschnitt 11	13
2.12. Abschnitt 12	14
2.13. Abschnitt 13	15
2.14. Abschnitt 14	16
2.15. Abschnitt 15	17
2.16. Abschnitt 16	18
2.17. Abschnitt 17	19
2.18. Abschnitt 18	20
2.19. Abschnitt 19	21
2.20. Abschnitt 20	22
2.21. Abschnitt 21	23
2.22. Abschnitt 22	24
2.23. Abschnitt 23	25
2.24. Abschnitt 24	26
2.25. Abschnitt 25	27
2.26. Abschnitt 26	28
2.27. Abschnitt 27	29
2.28. Abschnitt 28	30
2.29. Abschnitt 29	31
2.30. Abschnitt 30	32
2.31. Abschnitt 31	33
2.32. Abschnitt 32	34
2.33. Abschnitt 33	35
2.34. Abschnitt 34	36
2.35. Abschnitt 35	37
2.36. Abschnitt 36	38
2.37. Abschnitt 37	39
2.38. Abschnitt 38	40
2.39. Abschnitt 39	41
2.40. Abschnitt 40	42
2.41. Abschnitt 41	43
2.42. Abschnitt 42	44
2.43. Abschnitt 43	45
2.44. Abschnitt 44	46
2.45. Abschnitt 45	47
2.46. Abschnitt 46	48
2.47. Abschnitt 47	49
2.48. Abschnitt 48	50
2.49. Abschnitt 49	51
2.50. Abschnitt 50	52
2.51. Abschnitt 51	53
2.52. Abschnitt 52	54
2.53. Abschnitt 53	55
2.54. Abschnitt 54	56
2.55. Abschnitt 55	57
2.56. Abschnitt 56	58
2.57. Abschnitt 57	59
2.58. Abschnitt 58	60
2.59. Abschnitt 59	61
2.60. Abschnitt 60	62
2.61. Abschnitt 61	63
2.62. Abschnitt 62	64
2.63. Abschnitt 63	65
2.64. Abschnitt 64	66
2.65. Abschnitt 65	67
2.66. Abschnitt 66	68
2.67. Abschnitt 67	69
2.68. Abschnitt 68	70
2.69. Abschnitt 69	71
2.70. Abschnitt 70	72
2.71. Abschnitt 71	73
2.72. Abschnitt 72	74
2.73. Abschnitt 73	75
2.74. Abschnitt 74	76
2.75. Abschnitt 75	77
2.76. Abschnitt 76	78
2.77. Abschnitt 77	79
2.78. Abschnitt 78	80
2.79. Abschnitt 79	81
2.80. Abschnitt 80	82
2.81. Abschnitt 81	83
2.82. Abschnitt 82	84
2.83. Abschnitt 83	85
2.84. Abschnitt 84	86
2.85. Abschnitt 85	87
2.86. Abschnitt 86	88
2.87. Abschnitt 87	89
2.88. Abschnitt 88	90
2.89. Abschnitt 89	91
2.90. Abschnitt 90	92
2.91. Abschnitt 91	93
2.92. Abschnitt 92	94
2.93. Abschnitt 93	95
2.94. Abschnitt 94	96
2.95. Abschnitt 95	97
2.96. Abschnitt 96	98
2.97. Abschnitt 97	99
2.98. Abschnitt 98	100
2.99. Abschnitt 99	101
2.100. Abschnitt 100	102

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

3.1. Abschnitt 1	1
3.2. Abschnitt 2	2
3.3. Abschnitt 3	3
3.4. Abschnitt 4	4
3.5. Abschnitt 5	5
3.6. Abschnitt 6	6
3.7. Abschnitt 7	7
3.8. Abschnitt 8	8
3.9. Abschnitt 9	9
3.10. Abschnitt 10	10
3.11. Abschnitt 11	11
3.12. Abschnitt 12	12
3.13. Abschnitt 13	13
3.14. Abschnitt 14	14
3.15. Abschnitt 15	15
3.16. Abschnitt 16	16
3.17. Abschnitt 17	17
3.18. Abschnitt 18	18
3.19. Abschnitt 19	19
3.20. Abschnitt 20	20
3.21. Abschnitt 21	21
3.22. Abschnitt 22	22
3.23. Abschnitt 23	23
3.24. Abschnitt 24	24
3.25. Abschnitt 25	25
3.26. Abschnitt 26	26
3.27. Abschnitt 27	27
3.28. Abschnitt 28	28
3.29. Abschnitt 29	29
3.30. Abschnitt 30	30
3.31. Abschnitt 31	31
3.32. Abschnitt 32	32
3.33. Abschnitt 33	33
3.34. Abschnitt 34	34
3.35. Abschnitt 35	35
3.36. Abschnitt 36	36
3.37. Abschnitt 37	37
3.38. Abschnitt 38	38
3.39. Abschnitt 39	39
3.40. Abschnitt 40	40
3.41. Abschnitt 41	41
3.42. Abschnitt 42	42
3.43. Abschnitt 43	43
3.44. Abschnitt 44	44
3.45. Abschnitt 45	45
3.46. Abschnitt 46	46
3.47. Abschnitt 47	47
3.48. Abschnitt 48	48
3.49. Abschnitt 49	49
3.50. Abschnitt 50	50
3.51. Abschnitt 51	51
3.52. Abschnitt 52	52
3.53. Abschnitt 53	53
3.54. Abschnitt 54	54
3.55. Abschnitt 55	55
3.56. Abschnitt 56	56
3.57. Abschnitt 57	57
3.58. Abschnitt 58	58
3.59. Abschnitt 59	59
3.60. Abschnitt 60	60
3.61. Abschnitt 61	61
3.62. Abschnitt 62	62
3.63. Abschnitt 63	63
3.64. Abschnitt 64	64
3.65. Abschnitt 65	65
3.66. Abschnitt 66	66
3.67. Abschnitt 67	67
3.68. Abschnitt 68	68
3.69. Abschnitt 69	69
3.70. Abschnitt 70	70
3.71. Abschnitt 71	71
3.72. Abschnitt 72	72
3.73. Abschnitt 73	73
3.74. Abschnitt 74	74
3.75. Abschnitt 75	75
3.76. Abschnitt 76	76
3.77. Abschnitt 77	77
3.78. Abschnitt 78	78
3.79. Abschnitt 79	79
3.80. Abschnitt 80	80
3.81. Abschnitt 81	81
3.82. Abschnitt 82	82
3.83. Abschnitt 83	83
3.84. Abschnitt 84	84
3.85. Abschnitt 85	85
3.86. Abschnitt 86	86
3.87. Abschnitt 87	87
3.88. Abschnitt 88	88
3.89. Abschnitt 89	89
3.90. Abschnitt 90	90
3.91. Abschnitt 91	91
3.92. Abschnitt 92	92
3.93. Abschnitt 93	93
3.94. Abschnitt 94	94
3.95. Abschnitt 95	95
3.96. Abschnitt 96	96
3.97. Abschnitt 97	97
3.98. Abschnitt 98	98
3.99. Abschnitt 99	99
3.100. Abschnitt 100	100

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Experimenteller Teil	4
2.1 Auswahl eines Versuchsreaktors	4
2.2 Apparaturbeschreibung	8
2.21 Fließbild	8
2.22 Reaktor	10
2.23 Katalysator	14
2.24 Messung des axialen Temperaturprofils	15
2.25 Gaschromatographische Analyse	18
2.26 Wahl der Einstellvariablen	21
3. Theoretischer Teil	24
3.1 Reaktionsmechanismen	24
3.11 Hauptreaktion	25
3.12 Nebenreaktionen	30
3.2 Reaktionsmodelle	32
3.21 Hauptreaktion	32
3.22 Nebenreaktionen	37
3.221 Heterogene Nebenreaktionen	37
3.222 Homogene Nebenreaktionen	38
3.3 Reaktormodell	38
3.31 Materialbilanz	41
3.32 Enthalpiebilanz des Reaktionsraumes	42
3.33 Impulsbilanz	43
3.34 Energiebilanz des Thermoelement-Führungsrohrs	43
3.35 Regressionsparameter	46
3.4 Statistische Methoden zur Parameterbestimmung, zur Parameterbewertung und zur Versuchsplanung für die Parameterbestimmung	47
3.41 Parameterschätzung	49
3.42 Parameterbewertung	50
3.43 Optimale Versuchsplanung zur Parameter- schätzung	53
3.44 Mathematische Methoden	54
3.441 Versuchsauswertung (Programm EVALUATE)	54
3.442 Parameterbewertung und Versuchsplanung (Programm DESIGN)	58

4. Versuchsergebnisse	64
4.1 Kontakalterung	64
4.2 Sequentielle Versuchsplanung	66
4.21 Numerische Untersuchungen	66
4.22 Experimentelle Ergebnisse	68
4.23 Alternative Reaktionsmodelle für die Hauptreaktion	82
4.3 Nebenreaktionen	84
4.31 Präkatalytische Reaktionen	84
4.32 Postkatalytische Reaktion	88
4.33 Diskussion	89
5. Zusammenfassung und Ausblick	91

Anhang

A.1 Differentialreaktor	95
A.2 Temperaturverteilung in der Rohrwand	98
A.3 Reaktormodelle	105
A.31 Vereinfachtes quasi-homogenes zweidimensionales Reaktormodell	105
A.32 Spline-Interpolation	106
A.33 Lösung der Reaktorgleichungen	107
A.34 Das quasi-eindimensionale Modell	109
A.4 Lösung eines Randwertproblems mit Mehrstellenformeln	112
A.5 Vertrauens - Hyperellipsoid	119
A.51 Hauptachsen	119
A.52 Tangentialebenen	122
A.53 Kondition	123
A.6 Reaktionsmodell für die oberflächen - initiierte Propenverbrennung in der postkatalytischen Zone	125
A.61 Katalytische Zone	126
A.62 Postkatalytische Zone	127

<u>Symbolverzeichnis</u>	130
--------------------------	-----

<u>Literaturverzeichnis</u>	134
-----------------------------	-----

1. Einführung

In den letzten Jahren ist in der chemischen Reaktionstechnik das Bestreben gewachsen, chemische Reaktoren mit Hilfe detaillierter, physikalisch begründeter mathematischer Modelle zu beschreiben, sei es um bei der Planung durch bessere Extrapolierbarkeit die schrittweise Vergrößerung von Versuchsanlagen zu vermeiden, sei es um eine verlässliche Optimierung im Planungsstadium zu ermöglichen, sei es um Stabilitätsgrenzen schärfer vorauszuberechnen.

Ein mathematisches Modell ist eine Transformationsbeziehung, die es erlaubt, den Zustand eines Systems¹⁾, hier speziell eines Reaktors, aus den Eigenschaften (wie Zulaufkonzentrationen, Wandtemperatur etc.) mit der für den jeweiligen Zweck erforderlichen Genauigkeit vorherzusagen (zu synthetisieren). Je nach Anwendung wird es auf einer mehr oder weniger verfeinerten physikalisch-chemischen Beschreibung des Systems beruhen, in keinem realen Fall jedoch auf die molekulare Ebene vordringen (über eine Hierarchie der Modelle s. [1]). Die auftretenden Parameter sind daher nicht elementar (im Sinne von Atom- oder Moleküleigenschaften) und haben ihre volle Berechtigung nur für das untersuchte System in dem benutzten Modell; eine Übertragung auf ein anderes System oder ein anderes Modell kann zu Abweichungen zwischen vorhergesagten und tatsächlich auftretenden Zuständen führen.

Die Analyse eines Reaktors erfolgt in zwei Schritten, die jedoch nicht unabhängig voneinander sind:

1. Die Auswahl eines geeigneten Reaktormodells.
2. Die Ermittlung eines geeigneten Reaktionsmodells (das nur formal zu sein braucht, d.h. nicht die Kenntnis des Reaktionsmechanismus voraussetzt) sowie aller unbekannten Parameter.

1) Unter dem Zustand eines Systems sei hier das - evtl. zeitlich variable - Feld des Zustandsvektors $\underline{x}$ verstanden; die meßbaren Variablen $\underline{y}$ ergeben sich aus $\underline{x}$ durch eine im allgemeinen nicht-lineare Transformation $\underline{y} = \underline{g}(\underline{x})$; die Elemente des Zustandsvektors, die Zustandsvariablen, sind so gewählt, daß $\underline{x}$ die kleinstmögliche Dimension hat.
Beispiel: Bei einem Reaktor enthält $\underline{x}$ Temperatur, Druck und einen Reaktionsfortschritt für jede linear unabhängige Reaktion, $\underline{y}$ hat etwa durch Thermometereffekt verfälschte Temperatur, Druckanzeige und Meßwerte von Analysengeräten (evtl. mit nicht-linearen Eichkurven) als Elemente.

Der zweite Schritt der Analyse muß nicht notwendigerweise an dem System selbst vorgenommen werden; häufig wird man ein anderes, kleineres und billigeres System verwenden, zur Bestimmung der Kinetik etwa einen Laborreaktor. Dann ist auch für dieses Versuchssystem die Kenntnis eines Reaktormodells nötig.

In dieser Arbeit sollen kinetische Parameter mit Hilfe von Messungen in einem Laborreaktor bestimmt werden. Im Vergleich gebräuchlicher Apparaturen (Abschnitt 2.1) erweist sich der Integralreaktor als der geeignetste. Aufgrund von veröffentlichten Untersuchungen können dabei Reaktor- und Reaktionsmodell der Form nach im wesentlichen als gegeben betrachtet werden (Abschnitt 3.1 und 3.2), so daß der erste Schritt der Systemanalyse nur gestreift wird.

Hängt $\underline{y}$, der Vektor der Meßvariablen, linear von den Parametern ab, so sind Versuchsplanung und -auswertung sowie Parameterbestimmung mit bekannten Methoden zu behandeln, unter Verwendung etwa der "drehbaren" Versuchspläne von Box [2], der linearen Regression und von Vertrauensintervallen bzw. -bereichen [3].

Auch für den Fall von Beziehungen für $\underline{y}$, die in den Parametern nichtlinear sind, gibt es Methoden zur Versuchsplanung [4], Parameterschätzung [5] und -bewertung [3], die alle auf der Approximation des nichtlinearen Problems durch ein linearisiertes beruhen.

Schließlich tritt der Fall auf, daß nicht nur eine einzige Systemantwort gemessen wird, sondern bei allen oder einigen Messungen (zur Definition dieses Terminus s. Abschnitt 3.3) mehrere verschiedene (z.B. Konzentrationen unterschiedlicher Komponenten), der Fall der "Mehrfachantwort". In der Literatur werden besonders solche Methoden beschrieben, die voraussetzen, daß bei jeder Messung alle Elemente des Meßvariablenvektors $\underline{y}$ ermittelt werden; als Literaturhinweise seien genannt für Versuchsplanung [6], Parameterschätzung [7], -bewertung [8]. Über Möglichkeiten bei zum Teil unvollständig gemessenen $\underline{y}$ siehe Abschnitt 3.3.

Eine breitere Übersicht über die in der Literatur zugänglichen Methoden zur Planung und Auswertung von Versuchen findet man in [9].

Besondere Schwierigkeiten bei der Versuchsplanung und Parameterschätzung sind zu erwarten, wenn das Regressionsproblem höherdimensional ist und zudem als Folge von Modelleigentümlichkeiten (etwa infolge unvermeidlicher Parameterkorrelation bei hyperbolischen Reaktionsmodellen) und/oder von Gegebenheiten der Meßanordnung (z.B. Messung von Profilen) eine schlechte Kondition aufweist.

Es sollte daher in dieser Arbeit für eine technisch interessante Reaktion untersucht werden

- a) welcher Aufwand für die Auswertung von Integralreaktordaten notwendig ist,
- b) inwieweit sich der numerische Aufwand mit Hilfe optimaler Versuchsplanung reduzieren läßt,
- c) welche Genauigkeit der Parameterschätzwerte sich auf diesem Weg erreichen läßt.

In einer Arbeit von Emig und Hosten [10] werden verwandte Themen durch Simulation von Versuchen angegangen.

Die gewählte Reaktion, die von Wismutmolybdat katalysierte Oxidation von Propen zu Acrolein (und einigen Nebenprodukten, siehe Abschnitt 3.1) wird industriell in bedeutendem Umfang durchgeführt und hat seit ihrer Entdeckung im Jahre 1958 [11] die Herstellung von Acrolein durch Kondensation von Acetaldehyd mit Formaldehyd völlig verdrängt. Anlagen nach jenem Verfahren werden in Europa von Pechiney - Ugine Kuhlmann (24000 t/Jahr) und der Degussa (12000 t/Jahr), in USA von Shell (ca. 12000 t/Jahr) und UCC sowie in Japan von Nippon Kayaku und Sumitomo betrieben [12]. Anlagenfließbilder findet man in [12] und [13].

Der größte Teil des Acroleins dient als Ausgangsmaterial für die Synthese von Methionin, welches zum Ausgleich des Aminosäureverhältnisses pflanzlichem Viehfutter beigemischt wird; der Weltverbrauch an Methionin liegt bei 46000 t/Jahr entsprechend 27000 t Acrolein [13]. Andere Verwendungsmöglichkeiten sind Herstellung von Glycerin (Shell-Prozeß), Acrylsäure, Pyridin, Epoxyharze etc.

2. Experimenteller Teil

2.1 Auswahl eines Versuchsreaktors

Es soll ein Reaktortyp gewählt werden, der es erlaubt, durch Messungen im Labormaßstab eine Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung aufzustellen, welche zur Vorausberechnung eines stationären kontinuierlich durchströmten Rohrreaktors geeignet ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Hauptprodukt Acrolein durch Verbrennung in homogener Phase zerstört wird (s. Abschnitt 3.12). Als Basis für die Entscheidung werden im folgenden die gebräuchlichen Laborreaktoren und ihre Betriebsweisen kurz charakterisiert¹⁾.

Die für die Messung reaktionskinetischer Daten bei heterogenkatalytischen Reaktionen geeigneten Laborreaktoren (bzw. ihre Betriebsweisen) seien in folgender Weise klassifiziert:

		mit Kreislauf		ohne Kreislauf	
		Vermischung	Differential	Integral	
stationär	offen	3	2.2	2.1	1
		5	5	5; 6	5; 6
	geschlossen	4	4		

1) Während der Niederschrift dieser Arbeit erschien ein Übersichtsartikel [14], in dem Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Laborreaktoren diskutiert werden.

Stationär betriebene Reaktoren

1. Integralreaktoren mit beliebig großen Konzentrations- und Temperaturänderungen in axialer (und ggf. radialer Richtung). Sie sind von sehr unkompliziertem Aufbau und werden im einfachsten Fall der Pfropfenströmung von einer gewöhnlichen nichtlinearen (Vektor-)Differentialgleichung 1. Ordnung beschrieben (näheres in Abschnitt 3.3). Im Hinblick auf die Möglichkeit von Homogenreaktion bei der in Frage stehenden Reaktion ist von Bedeutung, daß das Volumen der Nachreaktionszone im Verhältnis zum Reaktionsvolumen sehr klein gehalten werden kann.
2. Differentialreaktoren sind Reaktoren (häufig Rohrreaktoren), bei denen die Änderung des Zustandsvektors im Reaktionsraum "klein" gehalten wird (s. Anhang A.1) und daher für die Reaktorbeschreibung algebraische Gleichungen ausreichen.
 - 2.1 Differential-Rohrreaktoren ohne Kreislauf, mit Konzentrationsmessung vor und nach der Schütttschicht, weisen meist wegen der geringen zulässigen Umsatzgrade zu große relative Fehler in den Reaktionsgeschwindigkeiten auf (s. A.1). Da häufig (bei stark exothermen Reaktionen) die mögliche Verweilzeit durch den zulässigen Temperaturanstieg beschränkt wird, erreicht man eine Verbesserung durch Erzeugung einer Wirbelschicht unterhalb der zur Blasenbildung führenden Querschnittsbelastung (durch Vibrationen oder Rühren); dem kann jedoch mangelnde Abriebfestigkeit des Kontakts entgegenstehen.
 - 2.2 Differentialreaktoren mit Kreislauf gibt es in vielen Ausführungsformen; eine Zusammenfassung und Diskussion findet man in [15]. Dieser Reaktortyp wurde zuerst von Temkin [16] eingeführt. Zur Kreisgasförderung werden verschiedene Techniken angewandt:
 - 1) Pulsierende Förderung mit ventilgesteuerter Membran- [17 - 20] bzw. Kolbenpumpe [21 - 24] oder ventilloser Kolbenpumpe [25].
 - 2) Kontinuierliche Förderung mit Radialgebläse [26 - 29].
 - 3) Förderung durch Treibstrahl [30].

- 4) Natürlicher Umlauf nach dem Thermosiphonprinzip [31] (nur bei höheren Drücken ausreichende Dichteunterschiede) oder durch Verdampfung und Kondensation [32], auch infolge selektiver Diffusion von Wasserstoff durch Palladium-Membranen.

In Anbetracht der wohldefinierten Strömungsform und der in weiten Grenzen einstellbaren Strömungsgeschwindigkeit ist die Methode 2) den anderen vorzuziehen.

3. CSTR-Reaktoren (Reaktoren mit Vermischung in der Gasphase) übertragen das vom Flüssigphase-Rührkessel bekannte Strömungsmuster auf Reaktionen gasförmig - fest, wobei folgende Ausführungsformen vorgeschlagen wurden:

- 1) Katalysator auf die Wand aufgebracht [33, 34], als Draht aufgehängt [35] oder auf einem Halter gelagert [36], Gasphase jeweils durch Propeller bewegt.
- 2) Katalysator in drehbaren "Paddeln" untergebracht, Gasphase durch Rotation der Paddel bewegt [37, 38].
- 3) Katalysator in einem kreuzförmigen oder runden rotierenden Behälter [39]; diese Anordnung ist möglicherweise ein Mittelglied zwischen Differential-Kreislaufreaktor und CSTR, indem das Gas in den Lücken der Schüttung wie bei einem Radialgebläse bewegt wird.

Bei diesen Reaktoren muß nicht nur die vollständige Mischung der Gasphase nachgewiesen werden, sondern auch eine genügend hohe Strömungsgeschwindigkeit an jedem Reaktionsort; letzteres ist nur in Form von Stoffübergangsmessungen für den Typ 3) geschehen. Die Typen 1) und 2) zeichnen sich durch ein besonders ungünstiges Verhältnis Reaktionsvolumen : Reaktortvolumen aus, bei Typ 3) kann es bis auf 0,74 gesteigert werden.

Zu den instationären Reaktoren gehören

4. diskontinuierlich betriebene ("geschlossene") Kreislaufreaktoren. Sie werden mit Katalysator und Reaktionsgemisch beschickt, dann wird der Verlauf der Reaktion durch Analysen (z.B. mit Massenspektrometer oder auch Gaschromatograph) [40, 114] oder in einfachen Fällen etwa anhand der Druckänderung verfolgt.
5. dynamisch betriebene Rohr- und Kreislaufreaktoren, bei denen die Antwort des Systems auf einen Sprung der Reaktortemperatur oder eine sprung- oder sinusförmige Änderung der Zulaufkonzentration gemessen wird [41, 42, 29].

Diese Meßanordnungen bieten die gleichen Probleme wie im stationären Betrieb; dazu kommt die Forderung nach einer genügend schnellen Analysenmethode (z.B. Massenspektrometrie) und bei Kreislaufreaktoren nach genügend hohen Umwälzgeschwindigkeiten¹⁾. Nicht zuletzt ist die Auswertung durch das Auftreten der zeitlichen Ableitungen wesentlich erschwert, weil statt algebraischer Gleichungen Differentialgleichungen oder statt gewöhnlicher partielle Differentialgleichungen behandelt werden müssen. Diese Meßverfahren sind daher nur am Platze, wo der Reaktionsmechanismus an Effekten studiert werden soll, die nur (oder deutlicher) bei dynamischen Messungen auftreten [43, 44]; ist nur eine stationäre Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung das Ziel, so steht dem vermehrten Aufwand kein entsprechender Ertrag gegenüber.

Zu den instationären Reaktoren gehören schließlich noch

6. die gepulsten Reaktoren, wie sie von Kokes et al. [45] eingeführt wurden. Es handelt sich dabei um Rohrreaktoren, die zwischen Einlaßteil und Detektor eines Gaschromatographen anstelle oder vor die Trennsäule geschaltet sind, so daß sie ständig von Trägergas und pulsweise von Reaktionsgemisch durchströmt werden. Ist die Pulsbreite klein gegenüber der Verweilzeit, so kommt es infolge verschiedener Adsorptionseigenschaften zu einer Trennung der Komponenten (gaschromatographischer Reaktor), andernfalls ist die Trennwirkung vernachlässigbar (Mikroreaktor). Der Vorteil der genannten Reaktoren ist der geringe experimentelle Aufwand sowie gute Annäherung an die Isothermie.

Eine quantitative Behandlung gepulster Reaktoren wurde bisher nur für einfache Reaktionen mit geschwindigkeitsbestimmender Oberflächenreaktion und linearer Adsorptionsisotherme durchgeführt, und zwar für Reaktionen (pseudo-) erster Ordnung von Basset und Habgood [46] sowie Hall et al. [47], für Reaktionen anderer Ordnung von Blanton et al. [48], Gaziev et al. [49] sowie, unter Berücksichtigung von Diffusionsprozessen, von Duprez et al. [50]. Für Reaktionen erster Ordnung ist dabei

1) Aus Abschnitt 4 entnimmt man für die Hauptreaktion bei 775 K die Geschwindigkeitskonstante $k = 2,3 \text{ s}^{-1}$, also Zeitkonstante $\tau = 1/k = 0,4 \text{ s}$!

die Kenntnis der Peakform nicht notwendig, bei anderen Reaktionsordnungen benutzt man die Gaußsche Peakform, die sich leicht durch Vorschalten einer Dispersionssäule erreichen läßt [48].

In allen diesen Fällen wurde vorausgesetzt, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht momentan einstellt; einen Fall, in dem wegen Verletzung dieser Bedingung keine Übereinstimmung zwischen Messungen im stationären und im Pulsreaktor gefunden wurde, beschrieben Verma und Kaliaguine [51].

Eine umfangreiche Literaturübersicht über Pulsreaktoren findet sich in [52].

Aus der vorangegangenen Betrachtung gebräuchlicher Laborreaktoren kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Für die Ermittlung einer im stationären Betrieb ausreichend genauen Geschwindigkeitsgleichung sind stationäre Messungen vorzuziehen.
2. Unter den Reaktortypen sind Kreislaufreaktoren die Apparate der Wahl, und zwar 2.22 und 3.3 in dieser Reihenfolge.
3. Ein integraler Rohrreaktor sollte nur eingesetzt werden, wenn wegen Homogenreaktion oder zu großen Bauaufwandes ein Kreislaufreaktor nicht in Frage kommt.

Wie im Fall der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid [53] mußte daher auch hier die Entscheidung auf einen stationären Integralreaktor fallen.

2.2 Apparaturbeschreibung

2.21 Fließbild

In Abb. 1 ist der Aufbau der Apparatur schematisch dargestellt. Die Reaktanden (Propylen, Sauerstoff, Stickstoff) wurden handelsüblichen Gasflaschen entnommen (Reinheiten: Propylen 99,5%, Sauerstoff 99,5%, Stickstoff 99,8%), über Reduzierventile (L'air liquide Typ Doxabloc) entspannt und zwei Wösthoff-Gasmischpumpen mit Förderkolben (Typ 1M300/a-F) zugeleitet, wobei durch Tauchungen für alle Ströme gleicher Vordruck eingestellt wurde. Zur Glättung der stoßweisen Förderung diente ein Zweiliter-Puffergefäß, in dem ein Druck von 0,4 bis 0,5 atü aufrechterhalten wurde. Mittels zweier Feineinstellventile (Brooks "ELF"-Nadelventile Typ 8501A) wurde der Gasstrom geteilt und beide

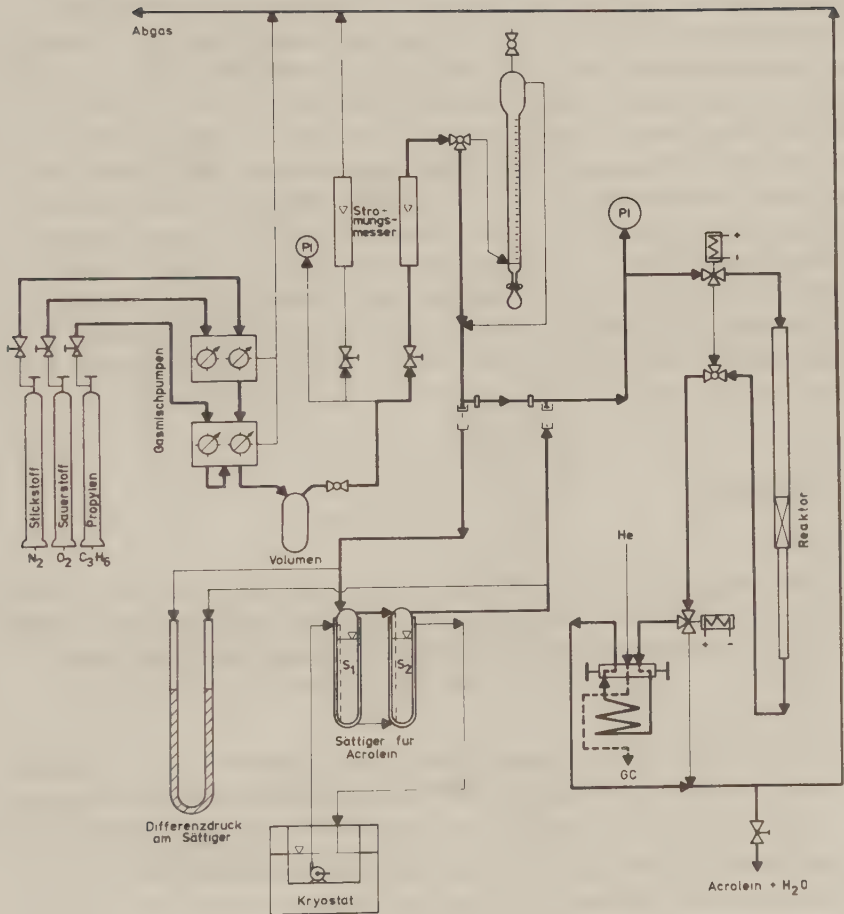


Abb. 1

Aufbau der Apparatur

Ströme mit Schwebekörper-Durchflußmessern (Rota Typ L) gemessen; der eine Strom gelangte in die Abgasleitung, der andere wahlweise direkt oder über einen Seifenblasenströmungsmesser in den thermostatisierten Teil der Gasführung, wo er eine Druckmeßstelle (WIKA Rohrfedermanometer Kl. 0,6 mit Meßbereich 0 ... 0,6 kp/cm²) und gegebenenfalls zwei Sättiger (diese Anzahl hat sich bei Eichmessungen als ausreichend erwiesen) passierte, dann zu einem Dreiweg-Magnetventil (Skinner Typ B6LA1200) und von da umschaltbar zum Reaktoreingang oder - über eine Drossel zur Simulation des Reaktordruckabfalls - für die Frischgasanalyse zum Reaktorausgang geführt wurde. Das Reaktorabgas wurde mit einem weiteren Dreiweg-Magnetventil (wie oben) durch die Probeschleife oder (während der Probenaufgabe auf den Gaschromatographen) direkt in die Abgasleitung geführt. Die Probeschleife konnte durch ein Sechsweg-Schiebeventil (s. Abschnitt 2.25) von Probegasstrom auf Trägergasstrom umgeschaltet werden (Injektion der Probe).

2.22 Reaktor

Der Reaktor (s. Abb. 2) besteht aus

1. dem Kopf, einem Vierweg-Serto-Fitting, in den in einer Flucht das Reaktorrohr und das Thermoelement-Führungsrohr (CrNi-Stahl 1,1x0,2) eingesetzt ist; senkrecht dazu befinden sich Gaszuführung und eine als Berstscheibe dienende Aluminiumfolie (0,025 mm dick);
2. dem Reaktorrohr (CrNi-Stahl 6x0,2) mit eingelötetem Stahldrahtnetz (0,1 mm Maschenweite) als Kontaktauflage und Stahlkapillare (2 mm Innendurchmesser) zur Weiterleitung der Reaktionsgase;
3. dem zweiteiligen Kupfermantel (25 mm Außendurchmesser) zur gleichmäßigen Temperaturverteilung, außen mit Nut für das Thermoelement des Reglers;
4. dem Keramikrohr (Haldenwanger Qualität Pythagoras; 35x4x250 mm, außen mit Gewinde Steigung 1,5 mm) mit aufgebrachter Heizwicklung aus NiCr 80 20 (Vacuumschmelze Legierung Vacromium CO; Runddraht 0,5 mm Durchmesser, ca. 20 m Länge, ca. 100 Ω).

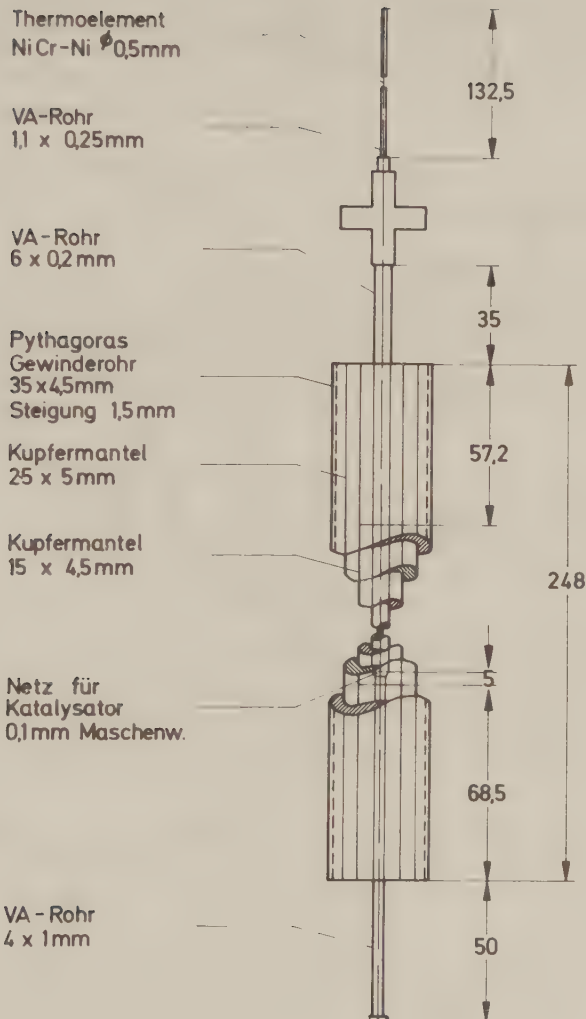


Abb. 2

Reaktor

Die Temperaturregelung erfolgte mit einem elektronischen Zweipunktregler mit Rückführung (Philips Witronik T Typ EDW 22), Meßfühler Eisen-Konstantan-Thermoelement (Philips Thermocoax Typ 2FkAc10 mit Inox-Mantel, Meßstelle isoliert), Stellglied Phasenanschnittschaltung, siehe Abb. 3.

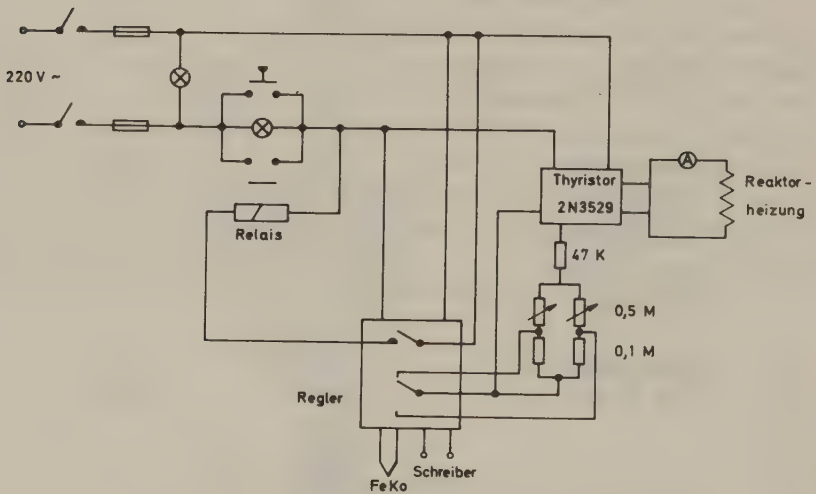


Abb. 3

Temperaturregelung

Da aus Platzgründen keine direkte Messung der Reaktorwandtemperatur möglich war, wurde die Temperaturverteilung im Mantel für ein gemessenes Temperaturprofil der Schüttung berechnet (s. Anhang A.2); die maximale Abweichung betrug $0,5^{\circ}$ bei einer Temperaturänderung in der Schüttung um 30° , daher wurde die Temperatur in der Schüttung ohne Gasdurchsatz mit der Wandtemperatur gleichgesetzt.

Es soll nun noch gezeigt werden, daß die Länge der präkatalytischen Zone ausreicht, um den Zulauf auf Reaktionstemperatur aufzuheizen.

Dabei ist auszugehen von der Gleichung für den stationären Wärmeübergang, wobei als treibende Temperaturdifferenz das integrale ("logarithmische") Mittel der Temperaturdifferenzen zwischen Wand und Strömungskern am Anfang und am Ende der Aufheizstrecke anzuwenden ist.

Die zu übertragende Wärmemenge ergibt sich für den maximalen Durchsatz von $0,9 \text{ Mol/h}$ (s. Abschnitt 2.26) und eine Aufheizung um 400°C zu $3,64 \text{ kcal/h}$. (Die spezifischen Wärmen wie auch die im folgenden benötigten Stoffkonstanten sind dem VDI-Wärmeatlas [177] entnommen.)

Als Wärmeübertragungsfläche steht die Innenwand des Reaktionsrohrs vom oberen Rand des inneren Kupfermantels bis zum Anfang der Kontaktschicht zur Verfügung, das ist nach Abb. 2 eine Länge von $67,3 \text{ mm}$. Bei einem inneren Rohrdurchmesser von $5,6 \text{ mm}$ ergibt sich die Austauschfläche zu $1,184 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Die Wärmeübergangszahl berechnet man mit der in [177] angegebenen Gleichung für Laminarströmung im Ringspalt ($Re = 73$, $Pr = 0,68$, daraus $Nu = 4,646$) zu $48,2 \text{ kcal/m}^2\text{h}^{\circ}\text{C}$.

Mit diesen Zahlenwerten erhält man eine mittlere Temperaturdifferenz von 60°C . Bei einer Temperaturdifferenz am Beginn der Aufheizstrecke von 400°C findet man als Temperaturdifferenz vor Eintritt in die Kontaktschicht $0,5^{\circ}\text{C}$, bei geringeren Durchsätzen entsprechend weniger. Dieser Fehler erscheint in Anbetracht der mittleren Temperaturabweichung von günstigstenfalls $0,6^{\circ}\text{C}$ (s. Abschnitt 4.23: Auswertung der Versuche 2704 und 9501) noch tolerierbar.

2.23 Katalysator

Als Katalysator wurde die Präparation S 65 von Fa. Degussa eingesetzt. Dieser Kontakt wurde nach einem Lichtbogenverfahren hergestellt [54] mit folgender Zusammensetzung (Mitteilung Fa. Degussa):

MoO_3	14,98	Gew.-%
Bi_2O_3	18,4	Gew.-%
P_2O_5	0,61	Gew.-%
SiO_2	Rest	

Dieser Zusammensetzung entspricht für das aktive Material die Bruttoformel $\text{Mo}_{2,9}\text{Bi}_{2,2}\text{O}_{12} \cdot 0,12 \text{P}_2\text{O}_5$.

Das bei der Herstellung anfallende sehr feine Pulver wurde mit Wasser angeteigt, getrocknet und 16 Stunden bei 540°C getempert. Anschließend wurde der Kontakt gemahlen und eine Fraktion $0,125 - 0,200 \text{ mm}$ abgesiebt. Einige physikalische Eigenschaften dieses Kontakts sind in der Tabelle 1 aufgeführt; die Porengrößenverteilung, erhalten durch Tieftemperatursorption von Stickstoff (Adsorption und Desorption) sowie durch Quecksilberporosimetrie, ist in Abb. 4 dargestellt. Wegen der Alterung wurde der Kontakt schließlich noch in situ drei Stunden im Luftstrom bei 500°C getempert (s. Abschnitt 4.1).

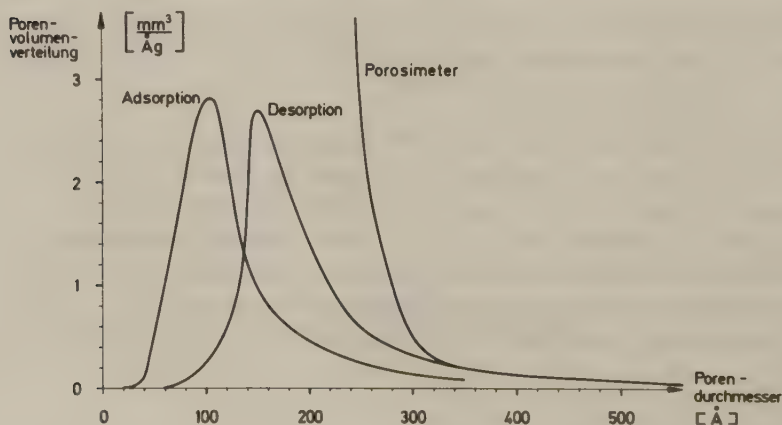


Abb. 4

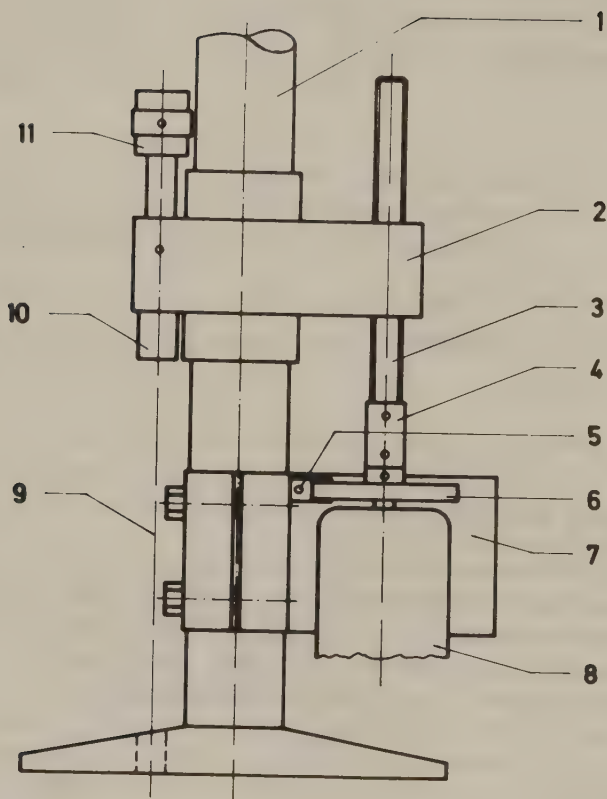
Porengrößenverteilung

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften des Kontakts S 65

Spezifische Oberfläche			
Adsorptionsisotherme	BET	38,0	m ² /g
	kumuliert	91,0	m ² /g
Desorptionsisotherme	BET	33,4	m ² /g
	kumuliert	51,2	m ² /g
Porenvolumen			
unter 489,5 Å	Adsorptionsisotherme	0,249	ml/g
	Desorptionsisotherme	0,232	ml/g
über 114,3 Å	Hg-Porosimeter	0,197	ml/g
Scheindichte (mit Quecksilber unter 1 at)		1,54	g/ml
Schüttdichte je nach Verdichtung		0,80 - 0,86	g/ml
Lückengrad der Schüttung		0,44 - 0,48	

2.24 Messung des axialen Temperaturprofils

Um das axiale Temperaturprofil genau bezüglich der axialen Position und mit geringem Bedienungsaufwand messen zu können, wurde eine Vorrichtung entwickelt, die ein Thermoelement (Philips Thermocoax Typ 2 AB Ac 05 Chromel-Alumel mit Inox-Mantel, Außendurchmesser 0,5 mm, Meßstelle isoliert. Eichung durch S.A. d'Etudes et Realisations Nucleaires bei 100 °C, 419,5 °C und 630,5 °C ergab eine maximale Abweichung gegenüber der Standard-Thermospannung [55] von 0,03 mV entsprechend 0,7°, daher wurde mit den Standardwerten gerechnet) schrittweise um genau einen Millimeter aus dem Führungsrohr herauszieht mit einstellbaren Pausen (zum Temperatúrausgleich) von bis 30 sec. Der mechanische Aufbau ist aus Abb. 5, das Prinzip der elektronischen Steuerung aus Abb. 6 zu entnehmen.



- 1 Stativ
- 2 Gleitkörper m. Axiallager
- 3 Spindel M8 x 1
- 4 Verbindungsmuffe
- 5 Mikroschalter
- 6 Nockenscheibe

- 7 Motorträgerplatte mit Klemmvorrichtung
- 8 Antriebsmotor m. Bremse
- 9 Thermoelement
- 10 Endschalter
- 11 Andruckstück

Abb. 5 Temperaturprofilmessung. Mechanischer Aufbau

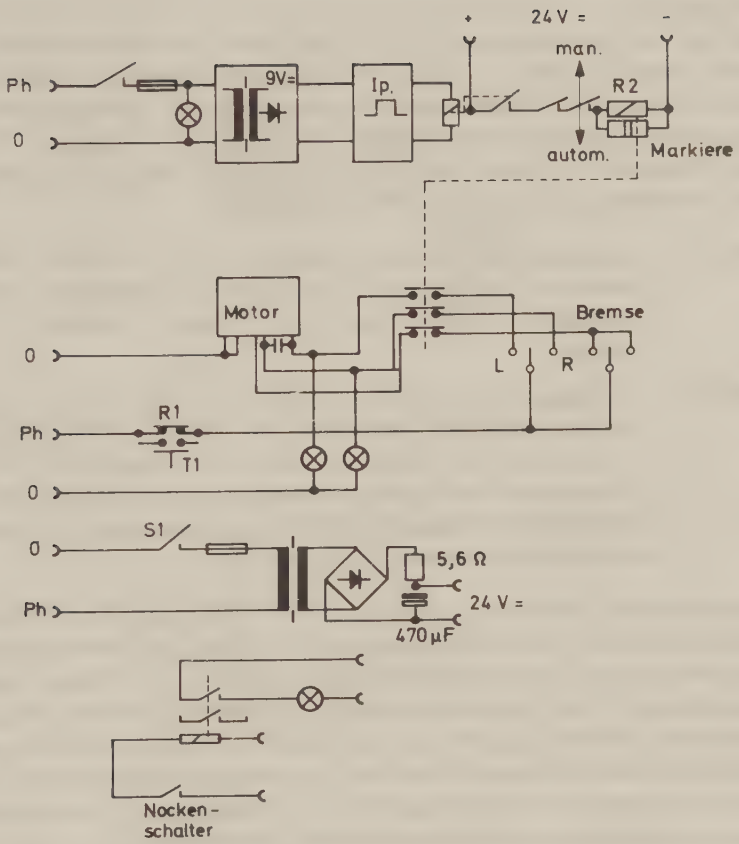


Abb. 6 Temperaturprofilmessung. Elektronische Steuerung

2.25 Gaschromatographische Analyse

Die Analyse des Reaktionsgemisches basiert auf einer Arbeit von Verhaar und Lankhuijzen [56]. Es wurde ein Gaschromatograph Varian Modell 1520 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Sechsweg-Gaseinlaßventil (Volumen der Probeschleife ca. 3 ml) benutzt. Die chromatographische Trennung erfolgte mit Helium als Trägergas (Vordruck 5,5 atü, Durchsatz 67,7 ml/min bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur) in 1/4"-Stahlsäulen:

Säule I: 3m lang, gefüllt mit Porapak T, 80 - 100 mesh (Waters Assoc.), im Säulenofen des Gaschromatographen montiert. Getrennt werden Kohlendioxid, Propen, Aldehyde und Wasser.

Säule II: 3m lang, gefüllt mit Molekularsieb 13 X, 30 - 60 mesh (Union Carbide), außerhalb des Gaschromatographen montiert. Getrennt werden Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid, alles andere wird irreversibel adsorbiert (Regeneration durch zweitägiges Ausheizen im Stickstoffstrom bei 240 °C).

Üblicherweise werden die beiden Säulen unabhängig voneinander betrieben [56, 57, 58, 59]; dadurch erfolgt die Probenahme für die beiden Analysen zu verschiedenen Zeiten, so daß zeitliche Schwankungen das Ergebnis beeinflussen können; ferner ist die Auswahl an Substanzen für einen "inneren Standard" stark eingeschränkt bzw. es müssen zwei verschiedene Substanzen benutzt werden; schließlich ist der apparative Aufwand durch den Einsatz zweier kompletter Gaschromatographen zu beachten.

Hier wurden jedoch die beiden Säulen in Serie geschaltet derart, daß die Säulenausgänge an je einen der beiden Gaswege des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) angeschlossen waren (Abb. 7); dadurch treten die Peaks mit wechselnden Vorzeichen auf, und es muß sichergestellt sein, daß immer wenigstens ein Kanal von reinem Trägergas durchströmt wird, andernfalls überschneiden sich Peaks.

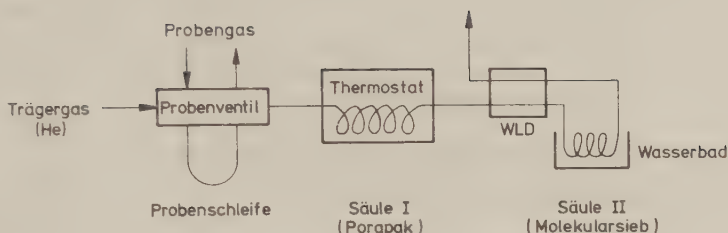


Abb. 7 Anordnung für die gaschromatographische Analyse

Eine vollständige Trennung der Komponenten auf jeder Säule wie auch die überschneidungsfreie Verzahnung der Peaks von den beiden Säulen wurde bei den angegebenen Säulenlängen durch folgende Temperaturprogrammierung erreicht.

Die Säule I wurde vor Beginn der Analyse auf 15 °C abgekühlt, Säule II befand sich auf Raumtemperatur. Zu Beginn der Analyse wurde mit Hilfe des Gaseinlaßventils die Probenschleife 30 sec mit Trärgas durchspült. Nach 2'26" wurde Säule II mit heißem Wasser auf 60 °C gebracht, nach 8'7" Säule I mit der im Gaschromatographen eingebauten elektrischen Heizung auf 75 °C und nach 10'50" auf 125 °C aufgeheizt (Zeiten vom Analysenbeginn an gerechnet). Der Detektor wurde mit 150 mA Fadenstrom bei 155 °C betrieben. Sein elektrischer Ausgang wurde auf einem Kompensationsschreiber (Siemens Kompensograph III) mit einem Vorschub von 120 mm/min (Acrolein 30 mm/min) registriert. Ein so (mit Vorschub 10 mm/min) erhaltenes Chromatogramm zeigt Abb. 8 ¹⁾; dabei ist ein Teilstrich in Zeitrichtung (von rechts nach links!) 1 min, die Zahlen an den Peaks geben die Stellung des Abschwächers an, die Vorzeichen die Polarität.

1) Der Peak "GP" in Abb. 8 kommt durch die nichtgetrennten Permanentgase nach Säule I zustande.

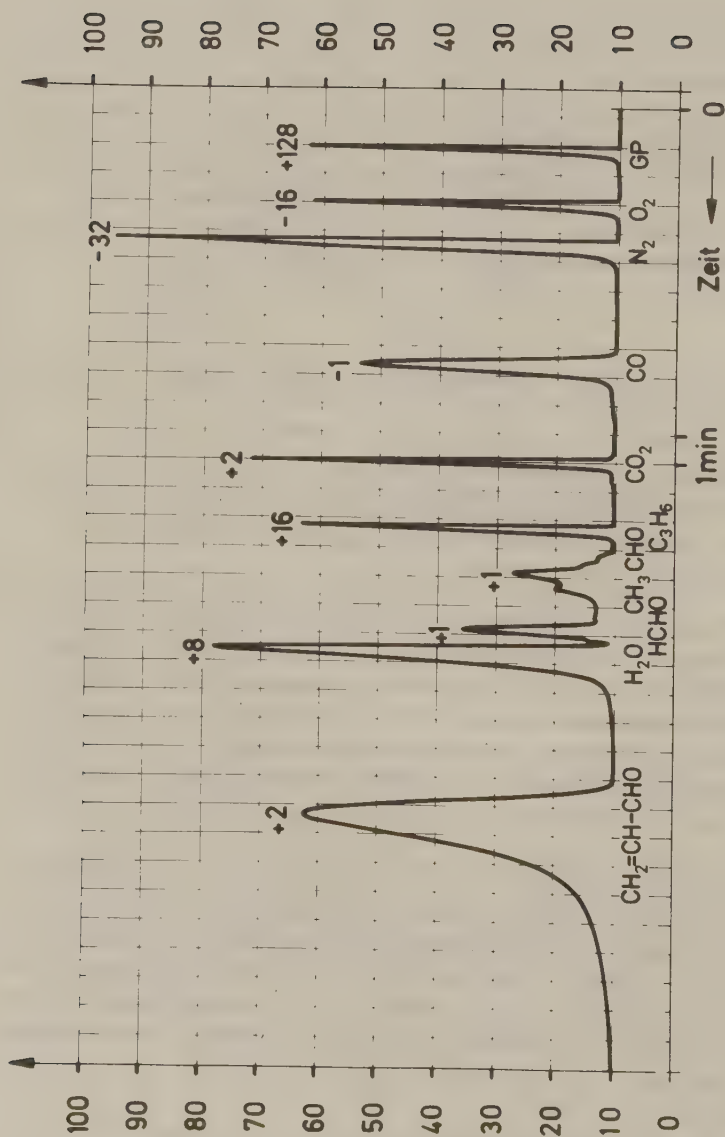


Abb. 8

Gaschromatogramm

Die Chromatogramme wurden mit einem Linealplanimeter (Ott) ausgewertet.

Bezeichnet man das Verhältnis der Konzentration einer Komponente zur Stickstoffkonzentration mit y , das entsprechende Verhältnis der Antworten (Peakfläche $\cdot$ Empfindlichkeit) mit x , so läßt sich das Ergebnis der Eichmessungen in folgenden, durch lineare Regression erhaltenen Beziehungen darstellen:

Propylen	$y = 0,006472 + 0,6096 x$
Sauerstoff	$y = - 0,012509 + 1,0725 x$
Acrolein	$y = - 0,002224 + 0,6474 x$
Wasser	$y = 0,575 x - 0,4075 x^2$
Kohlenmonoxid	$y = - 0,002668 + 1,1506 x$
Kohlendioxid	$y = - 0,00058 + 0,8707 x$

2.26 Wahl der Einstellvariablen

Mit der beschriebenen Apparatur lassen sich die folgenden Größen variieren:

1. Wandtemperatur. Konstruktionsbedingt ist die Zulauftemperatur gleich der Wandtemperatur.
2. Partialdrucke der Komponenten, die im Reaktionsmodell Einfluß haben. Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt wird, sind dies nur Propen und Acrolein. Letzteres wird fast vollständig in der präkatalytischen Zone homogen verbrannt (s. Abschnitt 4.3), weshalb sein Einfluß auf das Reaktionsmodell nicht festgestellt werden kann, indem es dem Zulauf beigemischt wird. Der Partialdruck des Propens wird allein durch dessen Anteil am Zulauf festgelegt; von einer Variation des Gesamtdrucks sind keine Effekte zu erwarten, die nicht durch entsprechende Einstellungen von Propenmolenbruch und Gesamtdurchsatz zu erreichen wären.

3. Korndurchmesser und Strömungsgeschwindigkeit. Diese Variablen sind nur von Bedeutung, wenn eine Reaktionshemmung durch interne oder externe Diffusion auftritt. Da aus den in Abschnitt 3.3 belegten Gründen das Reaktormodell diese Effekte nicht enthält, entfallen die beiden Variablen für die Versuchsplanung.
4. Zahl der Temperaturmeßstellen. Sie wächst wegen des konstanten Meßstellenabstandes proportional zur Schütttschichtlänge. Da die bei einem Versuch anfallende Information (quantifiziert durch V oder E, Abschnitt 3.43) eine monoton anwachsende Funktion der Meßstellenzahl ist, kann diese keine für die Optimierung von V oder E zulässige Variable sein. Deshalb wurde die Schütttschichtlänge nur nach praktischen Gesichtspunkten gewählt.
5. Verweilzeit. Da die Schütttschichtlänge nach Punkt 4 festgelegt ist, wird die Verweilzeit durch Einstellung des Gesamtdurchsatzes variiert.

Die verwendeten Einstellvariablen sind daher Wandtemperatur, Propenanteil am Zulauf und Gesamtdurchsatz. Im folgenden werden die Grenzen diskutiert, innerhalb derer diese Variablen eingestellt werden können.

Die für industrielle Fahrweisen angegebenen Propen- und Sauerstoffkonzentrationen liegen um 10 bzw. 11 Vol.-% [60, 61]; für kinetische Untersuchungen werden auch höhere Propenkonzentrationen benutzt, z.B. 25 Vol.-% von Keulks et al. [62], bis über 28% von Cartlidge et al. [128], 14% von Adams et al. [63]. Daher wurde für die in Abschnitt 4 beschriebenen geplanten Versuche die zugelassene Propenkonzentration auf das Intervall 10 ... 20 Vol.-% beschränkt. Wegen der Desaktivierung des Kontaktes unter reduzierenden Bedingungen [62] wurde dabei ein Molverhältnis Sauerstoff : Propen von 1,1 oder etwas höher (wegen Dosierung mittels Gasmischpumpen, s. Abschnitt 2.21, sind nur gewisse Konzentrationseinstellungen realisierbar) eingehalten.

Abb. 9 zeigt den Bereich der zulässigen Konzentrationen und dazu die Zündgrenzen für das System Propen-Sauerstoff-Stickstoff bei 200 und 300 °C, wie sie Kappler [64] in einem Zylinder von 64 mm

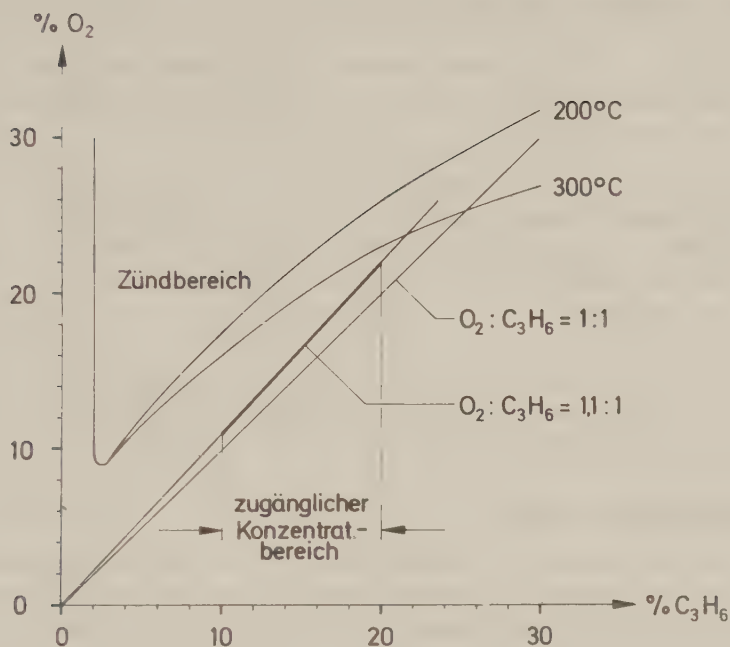


Abb. 9 Experimentell zugänglicher Konzentrationsbereich und Zündgrenzen für das System Propen-Sauerstoff-Stickstoff

Innendurchmesser und 1000 mm Länge durch Zündung mit elektrischen Funken (20 J) gemessen hat. Es ist zu erwarten, daß bei Reaktionstemperatur, also über 400 °C, ein Teil dieses Konzentrationsbereichs zum Zündbereich gehört; hinzu kommt, daß auch die Zündtemperatur, also die Temperatur, bei welcher sich das zündwilligste Propen-Luft-Gemisch von selbst entzündet, mit 455 °C [65] (allerdings nicht nach der einschlägigen Vorschrift DIN 51794 ermittelt) nahe bei den verwendeten Reaktionstemperaturen liegt. Jedoch wurde bei Versuchen in der beschriebenen Apparatur bis 500 °C keine Reaktion festgestellt (bes. Versuch 16101, s. Abschnitt 4.21), was möglicherweise auf die geringen Abmessungen zurückgeführt werden kann.

Die Reaktionstemperatur ist nach unten auf 400 °C beschränkt durch die Forderung, daß das Reaktionsmodell nicht durch das Auftreten von Produkthemmung kompliziert werden soll (s. Abschnitt 3.21). In der Temperaturspitze sollten nicht mehr als 480 °C auftreten, um Kontaktdeaktivierung möglichst hintanzuhalten (s. Abschnitt 4.1).

Da die verwendeten Gasmischpumpen maximal 0,5 at Druckabfall überwinden können, ließen sich keine höheren Durchsätze als 0,9 Mol/h realisieren; um eine präzise und genügend schnelle Einstellung zu gewährleisten, wurden keine Durchsätze unter 0,1 Mol/h zugelassen.

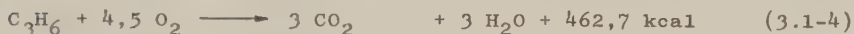
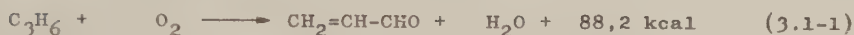
3. Theoretischer Teil

3.1 Reaktionsmechanismen

Die partielle Oxidation von Propen führt je nach dem verwendeten Katalysator zu verschiedenen Reaktionsprodukten. Mit Wismutmolybdaten [60, 11], modifiziertem Kupfer(I)-oxid [66] oder Antimon-Zinn-Oxid [59, 128], aber auch mit den Edelmetallen Rhodium, Ruthenium und Gold auf Silikagel- oder Tonerdeträger [67] erhält man Acrolein, mit in Wasser suspendiertem Palladium [68] bevorzugt dessen Oxidationsprodukt Acrylsäure, während über Indium(III)-oxid [69] und Wismut-Zinn-Oxid [116] als Katalysator oder Wismut-oxid [70] als Oxidans Hexadien-1,5 und weiter Benzol und über Zinnoxid-Molybdänoxid [71] Aceton neben Acrolein entsteht. In Anwesenheit von Ammoniak wird über Wismutmolybdat als Kontakt [72] Acrylnitril gebildet ("Ammonoxydation").

Hier soll nur die Oxidation zu Acrolein über Wismutmolybdat diskutiert werden. Neben den Hauptprodukten Acrolein und Wasser führt diese Reaktion zu CO und CO₂ und in geringer Menge auch zu Äthylen, Acetaldehyd und Formaldehyd [56, 73].

Die wesentlichen Produkte werden durch folgende Gleichungen beschrieben:



Die Reaktionswärmen sind [74] entnommen.

Die Gleichgewichtskonstante bei 700 K, K_{700} findet sich für die Reaktion 1 in [63], für die anderen drei Reaktionen läßt sie sich aus den freien Bildungsenthalpien [75] berechnen:

Reaktion	$\lg K_{700}$
1	21
2	23
3	95
4	145

Die benutzten Wismutmolybdate sind vorzugsweise von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ bis $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ sowie Varianten davon (z.B. mit Phosphor als Promotor); über Herstellung und Aktivität siehe [76-82, 54, 117].

3.11 Hauptreaktion

Der Mechanismus dieser Reaktion ist gut untersucht und eingehend diskutiert in den Übersichtsaufsätzen [83 - 86].

Es besteht aufgrund von Untersuchungen mit ^{13}C -, ^{14}C - und D-markierten Propenen [87, 88] weitgehend Übereinstimmung, daß die Reaktion nach einem Redoxmechanismus abläuft, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abspaltung eines Was-

serstoffatoms in der Allylstellung des Propens ist [87, 89, 90, 91]¹⁾. Dieser Teilschritt tritt nicht nur bei der Oxidation von Propen an Wismutmolybdat auf, sondern ebenso bei der Oxidation von höheren Olefinen am gleichen Katalysatorsystem [63, 89], bei der Oxidation von Propen an Cu_2O [88] (hier wurde das Auftreten der Allylzwischenstufe IR-spektroskopisch nachgewiesen [93]), Rhodium, Ruthenium, Gold [67], Palladium [68] und Indiumoxid [69] sowie bei der Ammoxidation [87]; nur bei der Oxidation von Propen zu Aceton über Zinnoxid - Molybdänoxid scheint ein carboniumionischer Mechanismus vorzuliegen (neben dem Allylmechanismus, der zu dem Nebenprodukt Acrolein führt) [71].

Adams [89] schließt durch vergleichende kinetische Studien an Propen, Butenen und Pentenen einen carbanionischen, aus dem Ausbleiben einer Hemmung der Propenoxidation durch NH_3 [87] einen carboniumionischen Charakter des allylischen Zwischenprodukts aus; Gerei et al. [93] vermuten daher ein Radikal. Margolis [92] gibt hingegen aufgrund von Messungen der Elektronenaustrittsarbeit eine positive Ladung für den Oberflächenkomplex an.

Adams und Jennings [87] schließen aus dem Isotopeneffekt bei der Ammoxidation von 1-Propen-1d, daß das Allylzwischenprodukt ein zweites H-Atom an einem der endständigen C-Atome verliert, bevor das Heteroatom eingebaut wird. Die Frage nach der Herkunft des in den Produkten auftretenden Sauerstoffs beantworten Keulks [94] und Wragg et al. [95] aufgrund von Versuchen mit $^{18}\text{O}_2$ - und ^{18}O -markiertem Katalysator so, daß der Sauerstoff dem Gitter entnommen wird und daher ein Großteil des Gittersauerstoffs an der Reaktion teilnimmt, wobei er durch eine schnelle Festkörperdiffusion an den Reaktionsort transportiert wird. Den Einwand von Nováková und Jířů [96], die genannten Befunde ließen sich auch durch schnellen Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und der Katalysatoroberfläche erklären, entkräften Moro-Oka et al. [71] durch Versuche mit H_2^{18}O , bei denen kein Tracersauerstoff in das Acrolein eingebaut wird.²⁾

- 1) Margolis [92] hält nicht die dissoziative Chemisorption, sondern den auf eine zweite Wasserstoffabspaltung folgenden Ladungswechsel von Sn(IV) zu Sn(II) für geschwindigkeitsbestimmend bei Zinnmolybdat-Kontakt.
- 2) Wohl wird aber ^{18}O in dem an SnO_2 - MoO_3 ebenfalls entstehenden Aceton gefunden, wofür ein Mechanismus mit einem Propen-Carboniumion als Zwischenstufe verantwortlich gemacht wird.

Batist et al. [97, 78] untersuchten den Zusammenhang zwischen der Struktur und der Aktivität der verschiedenen Phasen im System Bi-Mo-O und kommen zu dem Schluß, daß die katalytische Aktivität an das Auftreten einer Schichtstruktur gebunden ist, bei der sich Lagen von $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, $(\text{MoO}_2)^{2+}$ und O^{2-} abwechseln, wie es bei der Phase Köchlinith Bi_2MoO_6 der Fall ist. Im Licht dieser Erkenntnisse wird auch der Promotoreffekt von P, Fe und Cr auf die wenig aktive Phase $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ verständlich: Nach Untersuchungen von Batist et al. [98] wird durch diese Elemente das Gebiet der Köchlinithphase ausgeweitet.

Alle diese Tatsachen sowie eigene Untersuchungen über die Adsorption von Butenen, Propen, Sauerstoff, Wasser, Butadien und Acrolein an Köchlinith-Katalysator haben Matsuura und Schuit [99, 100, 118] durch detaillierte Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus zu interpretieren versucht. Danach ist zu unterscheiden zwischen zwei verschiedenen aktiven Zentren, den Typen A und B:

1. Ein A-Zentrum ist ein reduzierbares O^{2-} -Ion (Symbol : O_A) neben zwei Leerstellen V_{Bi} , wobei der Sauerstoff und die Leerstellen zu zwei Bi-Ionen gehören. Allerdings hat (aus noch unklaren Gründen) nur ein Viertel der entsprechenden Stellen die Eigenschaften eines A-Zentrums.
2. Ein B-Zentrum ist eine Leerstelle V_{Mo} zusammen mit zwei Sauerstoffionen O_B , die einem Mo^{6+} -Ion benachbart ist. An den B-Zentren findet die physikalische Adsorption der Olefine statt. Jedes Molybdänion an der Oberfläche hat diese Konfiguration und kann als B-Zentrum aktiv sein. Die Oberflächenkonzentration der B-Zentren ist daher viermal so groß wie die der A-Zentren.

Die Oberflächenreaktion erfordert das Zusammenwirken eines A-Zentrums mit zwei benachbarten B-Zentren.

1. Schritt: Propen wird an einem B-Zentrum in Nachbarschaft zu einem A-Zentrum adsorbiert (möglicherweise dissoziativ)

(schnelle Reaktion ¹⁾)



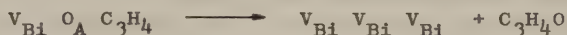
2. Schritt: Der Allylrest C_3H_5^- ²⁾ besetzt die Leerstelle des benachbarten A-Zentrums (langsame Reaktion, geschwindigkeitsbestimmender Schritt)



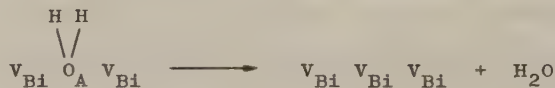
3. Schritt: Der Allylrest gibt ein weiteres Proton an das zweite benachbarte B-Zentrum ab, das entstandene $\text{C}_3\text{H}_4^{2-}$ nimmt das zum A-Zentrum gehörige O^{2-} -Ion auf, es werden vier Elektronen an die beiden Bi^{3+} -Ionen des A-Zentrums abgegeben (schnelle Reaktion)



4. Schritt: Acrolein wird desorbiert; dabei bleibt ein reduziertes A-Zentrum mit einem O-Defekt zurück (schneller Schritt)



5. Schritt: Wanderung der Protonen zu einem A-Zentrum; Desorption von H_2O unter Bildung eines reduzierten A-Zentrums (schneller Schritt)



-
- 1) Die Charakterisierung eines Vorganges als "schnell" oder "langsam" bedeutet in diesem Zusammenhang kleine bzw. große Zeitkonstante; im stationären Zustand verlaufen alle Teilschritte selbstverständlich gleich schnell. Näheres über die Implikationen des "geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts" bei Aris [101].
 - 2) Die Ladungsangaben haben nur formalen Charakter, da die Elektronen weitgehend delokalisiert sein dürften.

6. Schritt: Die Reoxidation geht nach zwei verschiedenen Mechanismen vor sich:

- a) Bei niedriger Temperatur wird der Sauerstoff von den reduzierten A-Zentren aufgenommen; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Festkörperdiffusion, daher nullte Ordnung bezüglich Sauerstoff.
- b) Bei höherer Temperatur (über 400 °C) füllen benachbarte O^{2-} -Ionen die O-Fehlstellen der A-Zentren aus; außerdem werden die Elektronen von Bi^+ auf Mo^{6+} übertragen. Daher erfolgt die Reoxidation an den B-Zentren, und zwar in einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich Sauerstoff und Reduktionsgrad. Im Gegensatz zu Matsuura und Schuit [100] finden Sancier et al. [102] durch ESR-Messungen die Reaktionsordnung 1/2 für Sauerstoff. Jedenfalls ist dieser Schritt viel schneller als der geschwindigkeitsbestimmende [102].

Einen sehr ähnlichen Mechanismus postulierten etwa gleichzeitig auch Grasselli und Suresh [119] für Uran-Antimon-Oxid als Katalysator, wobei U an die Stelle von Mo, Sb an die von Bi tritt.

In das Bild dieses Mechanismus passen auch einige weitere Beobachtungen. Haber und Grzybowska [103] finden gleiche Aktivierungsenergien für die Reduktion der drei Phasen Bi_2MoO_2 , $Bi_2Mo_2O_9$ und $Bi_2(MoO_4)_3$ durch Propen, in denen die Sauerstoffanionen jeweils verschieden koordiniert sind, und schließen daraus [70], daß die Allylspezies an ein Kation gebunden sein muß. Das Auftreten von 1,5-Hexadien, das durch Dimerisierung des Allyl-Zwischenprodukts entsteht, an Bi_2O_3 als Oxidans [104, 70] und von Benzol (als Folgeprodukt von Hexadien) neben Acrolein an verschiedenen Salzen und Mischoxiden des Wismuts als Katalysator [120] bestätigt, daß dieses kationische Zentrum Bi sein muß. Aus der Verschiebung der Produktverteilung mit der Katalysatorzusammensetzung bei der letzteren Untersuchung läßt sich folgern, daß je nach Azidität des aktiven Zentrums das Allyl mehr radikalischen oder mehr kationischen Charakter erhält, so daß Dimerisation bzw. Protonablösung und nukleophiler Angriff durch Sauerstoff begünstigt sind [120].

Eine Diskussion des beschriebenen Mechanismus vom Standpunkt der Elektronentheorie der Katalyse findet sich in einer jüngst erschienenen Arbeit [121].

3.12 Nebenreaktionen

Die Nebenprodukte, besonders Kohlenoxide, können durch homogene oder heterogene Reaktion aus Propen oder aus Acrolein entstehen.

Propen wird ohne Katalysator in der Gasphase zu Formaldehyd, Acetaldehyd, Äthylen und Kohlenoxiden ($\text{CO} : \text{CO}_2 : 2:1$) oxidiert; dabei tritt eine Induktionsperiode von mehreren Minuten auf (z.B. 8 min 18 sec bei 370°C), die durch Zugabe von Acetaldehyd unterdrückt werden kann [105]. Polyak und Shtern [106, 105] entwickelten für diese Reaktion einen Radikalkettenmechanismus. Jedoch spielt diese Reaktion unter den Bedingungen der katalytischen Oxidation infolge der kurzen Verweilzeiten keine Rolle, wie aus Messungen von Keulks et al. [62], Daniel und Keulks [107], Daniel et al [108] wie auch aus eigenen Messungen (s. Abschnitt 4) hervorgeht.

Dagegen tritt eine homogene Oxidation von Propen in der postkatalytischen Zone auf, die zu Kohlenmonoxid, Äthylen, Acetaldehyd und Propylenoxid führt und die - anscheinend durch Allylhydroperoxid, entstanden durch Addition von molekularem Sauerstoff an die Allylzwischenstufe auf der Katalysatoroberfläche - von der Katalysatoroberfläche aus initiiert wird [107, 108]; dies hat zur Folge, daß in einem Reaktor mit großem postkatalytischen Volumen mit verringerter Kontaktmenge bei konstantem Durchsatz der Propenumsatz nach Durchlaufen eines Minimums ansteigt [108].

Homogene Verbrennung von Acrolein in der postkatalytischen Zone des Reaktors wurde von McCain und Godin [109] beobachtet. Kusuhara [110] und Keulks et al. [62] konnten zeigen, daß diese Reaktion über Acetaldehyd und Formaldehyd als Zwischenprodukte verläuft und daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck abhängt.

Keulks [94] führte die Propenoxidation mit $^{18}\text{O}_2$ in einem Kreislaufreaktor [111] durch und fand im entstehenden Kohlendioxid (ebenso wie im Acrolein, s.o.) nur verschwindende Mengen dieses Nuklids; daraus muß geschlossen werden, daß der Sauerstoff in CO_2 aus dem Gitter des Katalysators stammt und daher nur in besonderen Fällen die beschriebenen homogenen Reaktionen eine merkwürdige Rolle spielen.

Keulks et al. [62] schließen aus eigenen kinetischen Messungen sowie aus den Untersuchungen von Gorshkov et al. [112] über die Umsetzung von Acrolein, Acetaldehyd und Formaldehyd an Bi-Mo-Kontakten, daß bei Sauerstoffüberschuß alle Nebenprodukte aus Acrolein bzw. dessen Vorstufe an der Katalysatoroberfläche entstehen; dieser Befund wird durch Untersuchungen von Gorshkov et al. [113] mit ^{14}C -markiertem Propen und Acrolein bestätigt. Erst unter reduzierenden Bedingungen scheint die direkte Verbrennung von Propen zu Kohlendioxid Bedeutung zu erlangen [62, 114].

Im Gegensatz dazu fanden Adams et al. [63], daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 2 (Acroleinverbrennung) und 3 (Propenverbrennung) verhalten wie $k_2/k_3 = 2,5$, so daß beide Reaktionen parallel ablaufen müßten; es scheint jedoch möglich, daß durch die Reaktorkonstruktion die Homogenreaktionen nicht ausgeschlossen waren (z.B. wurde der Kontakt verdünnt).

Aus den erwähnten Messungen der Isotopenverteilung bei der Oxidation von in 1- bzw. 2-Stellung ^{14}C -markiertem Propen [113] ergibt sich, daß Acetaldehyd und Formaldehyd durch Spaltung der Allylzwischenstufe (und nicht durch Oxidation von Acrolein oder undissoziiertem Propen) gebildet werden:



Diese beiden Verbindungen wie auch Acrolein können katalytisch weiter oxidiert werden; dabei werden die gesättigten Aldehyde mit ihrer Carbonylgruppe [115], Acrolein unter π -Komplexbildung an der Doppelbindung adsorbiert [112]. Dementsprechend unterschiedlich sind Reaktionsgeschwindigkeit und Mechanismus: Infolge der Stabi-

lität des π -Komplexes reagiert Acrolein viel langsamer als die gesättigten Aldehyde [112]. Formaldehyd reagiert zu Ameisensäure (die sehr schnell zu CO_2 oxidiert wird [112]) und parallel zu Kohlenmonoxid und Wasser; die Carbonylgruppe von Acetaldehyd liefert Kohlenmonoxid, die Methylgruppe Formaldehyd. Hingegen entsteht aus der Carbonylgruppe des Acroleins Formaldehyd, aus der Vinylgruppe CO und CO_2 [113].

3.2 Reaktionsmodelle

3.21 Hauptreaktionen

Durch Vergleich der in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse kinetischer Untersuchungen über die von Wismutmolybdat katalysierte Oxidation von Propen und verwandte Reaktionen findet man:

1. Übereinstimmend wird die Reaktionsordnung bezüglich des Olefins gleich eins gefunden (außer bei Indiumoxid).
2. Außer bei Kupfer (I)-oxid als Katalysator ist die Reaktionsgeschwindigkeit (fast) unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.
3. Nur bei niedrigen Temperaturen ist mit Reaktionshemmung durch Acrolein zu rechnen; ein Einfluß von Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht gefunden.

Als sehr allgemeiner Ansatz ist der von Mann und Ko [82] für die Oxidation von Isobuten zu Methacrolein anzusehen (s. Tabelle 2); diese Autoren leiten ihn unter den bei Langmuir-Hinshelwood-Modellen üblichen Voraussetzungen für eine Oberflächenreaktion zwischen geladenem, an verschiedenen aktiven Zentren adsorbiertem Olefin und (undissoziiertem) Sauerstoff als dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt ab.

Dieses Reaktionsmodell bietet zwei Schwierigkeiten:

1. Mit der Konstante K_S aus der zitierten Arbeit¹⁾ ergibt sich, daß die Zentren für die Sauerstoffadsorption unter einem Druck von $p_S = 0,125$ at zu einem Bruchteil von 0,97 bis 0,98 (bei 400 - 500 °C) bedeckt sein sollten. Das steht mit Messungen des Reduktionsgrades durch Niwa und Murakami [185] im Widerspruch, denen zufolge Wismutmolybdatkontakte unter Reak-

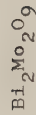
1) Leider ist in der Arbeit [82] kein Hinweis darauf zu finden, in welcher Einheit die Gleichgewichtskonstanten K bzw. die Drucke p einzusetzen sind; hier wurde für K die Einheit at^{-1} angenommen.

Tabelle 2

Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen und Parameterwerte nach Literaturangaben

Reaktion	Katalysator	Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung	Parameterwerte	Lit.
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	$Bi_2Mo_2O_9$	$r = kc_0$; $O_2^m C_3H_4O$ u. H_2O ohne Einfluß	$E = 20 \text{ kcal/Mol}$	[63]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	$Bi_2(MoO_4)_3$ $Bi_2^{Mo_2O_9}$ $Bi_2^{MoO_6}$	$r = kc_0$	$k = 5,29 \cdot 10^{-2}$ $k = 9,4 \cdot 10^{-2}$ $E=19-21$ $k = 0,55 \cdot 10^{-2}$	[122] zit.n. [123]
$C_5H_{10} \longrightarrow C_5H_8$	$Bi_2^{Mo_2O_9}$	$r = \frac{kp_0 \quad K_1 p_S}{1 + K_1 p_S + K_2 p_D}$	bei $460^\circ C$: $K_1 = 21 \text{ at } -0,5$ $K_2 = 700 \text{ at } -1$	[89]
$C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6$	$Bi_2^{Mo_2O_9}$	$r = \frac{KK_1 p_O}{1 + K_1 p_O + K_2 p_D}$; H_2O ohne Einfluß	$KK_1 \exp(-10^4/RT)$ $KK_1/K_2 \exp(-37 \cdot 10^3/RT)$ $K_2 K_1$	[125]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	$Bi_2^{Mo_2O_9}$	$r = kp_0$; Produktkhemung bei $400 - 500^\circ C$	$k = 1,0 \cdot 10^5$, $\exp(-15500/RT)$ bei $p_A = 0$	[112] u. [124]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	Cu_2O	$r = \frac{KK_1 p_O p_S}{(1 + K_1 p_O + K_2 p_A)^2}$	$\ln k = 20,5/R - 9935/RT$ $\ln K_1 = -9,5/R + 8150/RT$ $\ln K_2 = -2,2/R + 7350/RT$	[58]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	$Bi/Mo=0,74$	$r = k p_O$	$E = 17 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$	[40]

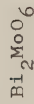
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	verschiedene	$r_1 = k_1 p_0^{\theta}$ $r_2 = k_2 p_S (1 - \theta)$	$k_{1,2} = f(\theta)$	[126]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	$Bi_2Mo_2O_9$ auf SiO_2	$r = k p_0$	$k = 0,36 \text{ s}^{-1}$ b. $425^\circ C$ $E = 17 - 19 \text{ kcal/Mol}$	[123]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	MoO_3	$r = k x_0^{0,91} x_S^{0,02}$	$k = 10^{-0,32} \exp(-13100/RT)$	[127]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$	$Bi_2Mo_2O_9$	$r = k p_0; O_2$ und C_3H_4O ohne Einfluß ($400 - 460^\circ C$)	$E = 29 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$	[62]
$C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6$	Bi_2MoO_6 $Bi_2Mo_2O_9$ $Bi_2(MoO_4)_3$	$r = k c_0$	$\ln k = 3,01; E = 12,8$ $\ln k = 2,59; E = 13,4$ $\ln k = 2,29; E = 13,7$	[99]
$C_3H_6 \longrightarrow C_3H_4O$		$r = \frac{k_A (K_{O_2}^c)^2}{(1 + K_{O_2}^c + K_D^c + K_A^c)^2} c_S$	bei $440 \dots 460^\circ C$: $K_O = 620 \text{ l/Mol}$ $K_D = 6,5 \cdot 10^4 \text{ l/Mol}$ $K_A = 5,3 \cdot 10^5 \text{ l/Mol}$ $K_2 = 560 \text{ l/Mol}$	[69]
$2C_3H_6 \longrightarrow C_6H_{10}$		$r = \frac{k_D (K_{O_2}^c)^2}{(1 + K_{O_2}^c + K_D^c + K_A^c)^2}$ $\frac{K_S^c S}{(1 + K_S^c)^2}$		



$$r = \frac{k K_{O^2P_0}}{1 + K_{O^2P_0} + K_{A^2P_A}} \frac{K_{S^2P_S}}{1 + K_{S^2P_S}}$$

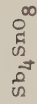
[82]

$$\begin{aligned} \ln K_O &= 5,18 + 17,79 \cdot 10^3/T \\ \ln K_A &= 4,30 + 24,47 \cdot 10^3/T \\ \ln K_S &= 0,75 + 3,64 \cdot 10^3/T \\ \ln k &= 7,44 - 7,32 \cdot 10^3/T \end{aligned}$$



$$r = k P_O; \text{ unter } 400^\circ C \text{ Produkthemmung}$$

[86]



$$r = \frac{k K_{O^2C_0}}{1 + K_{O^2C_0}} \frac{K_{S^2C_S}}{1 + K_{S^2C_S}}$$

[128]

$$\begin{aligned} &\text{bei } 395,0^\circ C: \\ k &= 2,703 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/g s} \\ K_O &= 1471 \text{ l/Mol} \\ K_S &= 271,3 \text{ l/Mol} \end{aligned}$$

Legende zu Tabelle 2

Symbole	Indizes
c	Olefin
p	Sauerstoff
x	Aldehyd
θ	Dien
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Adsorptions-Gleichgewichtskonstante

tionsbedingungen bei $p_S = 0,125$ at fast völlig reduziert sind. (Peacock et al. [186] finden zwar einen Reduktionsgrad von nur 10%, jedoch in einer statischen Apparatur unter einem Gesamtdruck von 20 Torr.)

2. Die derselben Arbeit [82] zu entnehmende Gleichgewichtskonstante für die Adsorption von Methacrolein liegt zwischen $4,55 \cdot 10^{17}$ bei 400 °C und $4,13 \cdot 10^{15}$ bei 500 °C, die für die Adsorption von Propen zwischen $5,37 \cdot 10^{13}$ und $1,76 \cdot 10^{12}$ im gleichen Temperaturbereich; auch wenn man annimmt, daß die Konstante K_A für Acrolein (etwa infolge des fehlenden Einflusses der Methylgruppe) etwas kleiner als für Methacrolein ist, müßte doch $K_A p_A$ für nicht sehr kleine Acroleinpartialdrucke auch bei 500 °C den Adsorptionsterm dominieren, im Gegensatz zu den Mitteilungen von Adams [63] und Schuit [86].

Akzeptiert man die nullte Reaktionsordnung für Sauerstoff (entsprechend einem großen Wert für K_S), so erhält man unter der Annahme einer ungehemmten Reaktion

$$r = kc_O \quad (3.2-1)$$

und unter der Annahme sehr starker Hemmung durch Acrolein und weniger starker durch Propen ($K_A > K_O \gg 1$)

$$r = kc_O / (Kc_O + c_A) \quad (3.2-2a)$$

bzw. bei nicht sehr kleiner Acroleinkonzentration

$$r = kc_O / c_A \quad (3.2-2b)$$

Im Anschluß an die Arbeiten [62, 63] und [86] wurde das einfachere Modell (3.2-1) akzeptiert.

3.22 Nebenreaktionen

Die Kinetik der Nebenreaktionen ist sehr viel weniger klar als die der Hauptreaktion. Sicher scheint jedoch nach den in Abschnitt 3.12 referierten Quellen, daß die hauptsächlichlichen (C-haltigen) Nebenprodukte, nämlich CO und CO₂, durch heterogene, in besonderen Fällen auch durch homogene Reaktion entstehen. Die Berücksichtigung weiterer Nebenprodukte (Form- und Acetaldehyd) würde die Formulierung mindestens ebensovieler zusätzlicher Geschwindigkeitsgleichungen mit einer entsprechenden Zahl von Parametern verlangen; dies erscheint nicht sinnvoll, da der Vertrauensbereich für die Parameter schon einer einzigen Nebenreaktion sehr ausgedehnt ist (Abschnitt 4.22) und mit wachsender Komplexität des Reaktionsmodells eine drastische Verschlechterung zu erwarten ist.

3.221 Heterogene Nebenreaktionen

Wie im Abschnitt 3.12 dargelegt, ist die Hauptquelle für CO und CO₂ die katalytische Oxidation von Acrolein. Diese Reaktionen gehorchen, wie Adams et al. [63] und Groshkov et al. [112] übereinstimmend fanden, einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung:

$$r = k \cdot c_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}} \quad (3.2-3)$$

Dabei entstehen CO und CO₂ nach [112] etwa im Verhältnis 1:2, nach [114, 123] und [62] dagegen im Verhältnis 1:1; die in Abschnitt 4 darzulegenden Ergebnisse eigener Messungen zeigen, daß sich dieses Verhältnis linear mit der Temperatur zwischen 1,2 (bei 675 K Wandtemperatur) und 0,6 (bei 730 K) ändert, woraus zu schließen ist, daß sich die beiden Verbindungen in unabhängigen - nach [112] parallelen - Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien bilden. Zur Vereinfachung des Reaktionsmodells wurde jedoch bei der Versuchsplanung und -auswertung von einem temperaturunabhängigen CO/CO₂-Verhältnis von 1:1 ausgegangen.

3.222 Homogene Nebenreaktionen

Über die oberflächen-initiierte homogene Oxidation von Propen sowie die homogene Oxidation von Acrolein ist keine Kinetik aus der Literatur bekannt. Eine Diskussion möglicher Geschwindigkeitsgleichungen erfolgt daher im Zusammenhang mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen im Abschnitt 4.3.

3.3 Reaktormodell

Eine chemische Reaktion zwischen Spezies A_i erfolge nach den Gleichungen

$$\sum v_{ij} A_i = 0 \quad j = 1 \dots s$$

oder in Matrixschreibweise

$$\underline{N}^T \underline{a} = \underline{0} \quad (3.3-1)$$

mit $\underline{N} = [v_{ij}] \quad i = 1 \dots q \quad \text{Komponentenindex}$
 $\underline{a} = [A_i] \quad j = 1 \dots s \quad \text{Reaktionsindex}$

Mit (3.3-1) seien genau die kinetisch relevanten Teilreaktionen beschrieben; der Rang von $\underline{N}$ ist daher $\leq s$.

Durch die Reaktion (3.3-1) mögen sich die Molzahlen der Komponenten um Δn_i , $i = 1 \dots q$ (zusammengefaßt zum q -Vektor $\Delta \underline{n}$) ändern; durch

$$\Delta \underline{n} = \underline{N} \underline{\xi} \quad (3.3-2)$$

ist dann der s -dimensionale Vektor der Reaktionsfortschritte $\underline{\xi}$ definiert. Aus physikalischen Gründen hat (3.3-2) eine Lösung, aber nur bei spaltenregulärem $\underline{N}$ ist sie eindeutig.

Betrachtet man ein Reaktionsvolumen V mit homogener Temperatur- und Konzentrationsverteilung und ohne Transportvorgänge, so sei

$$-\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \underline{r}' \quad (3.3-3a)$$

der Vektor der Umsetzungsgeschwindigkeiten der Komponenten i bezogen auf das Reaktionsvolumen.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen $j = 1 \dots s$, $r_j = \frac{1}{V} d\xi_j/dt$ (zusammengefaßt im s -Vektor $\underline{r}$) erhält man durch Berücksichtigung von (2) in (3a)

$$\underline{N} \underline{r} = \underline{r}' \quad (3.3-3b)$$

Über Existenz und Eindeutigkeit von $\underline{r}$ gilt das für $\underline{\xi}$ Ausgesagte.

Um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, muß das Reaktormodell so einfach wie möglich sein. Es soll daher gezeigt werden, daß ein quasi-homogenes quasi-eindimensionales Modell ohne axiale Dispersion keine unzulässigen Vereinfachungen enthält.

Für die Behandlung des heterogenen Reaktors durch ein homogenes Modell muß vorausgesetzt werden, daß die Unterschiede zwischen den Zustandsvariablen in beiden Phasen vernachlässigbar sind, d.h. es darf keine Hemmung durch Transportvorgänge zwischen den Phasen oder in der stationären Phase auftreten.

Bei heterogenen Gasphasereaktionen liegt gewöhnlich der hauptsächlichste Transportwiderstand für Wärme in der Grenzschicht um das Korn [129, 130], der für Masse innerhalb des Korns [130]. Es soll gezeigt werden, daß beide Widerstände im vorliegenden Fall vernachlässigt werden können.

1. Bezeichnet man mit T_s die (einheitliche) Temperatur im Katalysatorkorn und mit T die Temperatur der umgebenden fluiden Phase, so erhält man als Wärmebilanz für ein Einzelkorn

$$-\frac{d}{6\varepsilon} \sum \Delta H_j r_j = h_p (T_s - T) \quad (3.3-4)$$

Daraus errechnen sich für den vorliegenden Fall auch bei maximaler Wärmeproduktion Kornübertemperaturen ($T_s - T$) von etwa 1 K. Bei einer Aktivierungsenergie von 83,72 kJ (20 kcal, Literaturwert [63]) und einer Reaktionstemperatur von 775 K (zulässige Maximaltemperatur) entspricht das einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit von unter 2%.

2. Die dimensionslose Kennzahl Da_{II} (zweite Damköhlersche Zahl) für die Schlüsselkomponente i (hier Propen)

$$Da_{II} = \frac{r_i'}{D_{i,eff}} \frac{(d_p/2)^2}{c_i} \quad (3.3-5)$$

mit $D_{i,eff}$, dem effektiven Diffusionskoeffizienten von i im Korn (berechnet unter Berücksichtigung der Knudsen-Diffusion), und c_i , der Fluidkonzentration von i, soll nach Weisz und Prater [131] für eine Reaktion 1. Ordnung ≤ 1 sein, wenn Porendiffusionshemmung vermieden werden soll. Im betrachteten Fall ist unter folgenden Annahmen (wenn unbekannt, konservativ geschätzt)

$r_i'/c_i = 3,4828 \text{ s}^{-1}$ bei 775 K (aus Abschnitt 4.)

mittlerer Korndurchmesser $d_p = 0,2 \text{ mm}$ (Abschn. 2.23)

Diffusionskoeffizient

Propen - Luft	$D_i = 0,033 \text{ cm}^2/\text{s}$	(nach [132])
spez. innere Oberfläche	$S_g = 40 \text{ m}^2/\text{g}$	} (nach Tab. 1)
Korndichte	$\rho_b = 1,8 \text{ g/cm}^3$	
Kornporosität	$\epsilon_p = 0,3$	
"tortuosity-factor"	$\tau = 10$	(geschätzt)

diese Kennzahl

$$Da_{II} = 0,36 < 1$$

Aufgrund dieser beiden Ergebnisse ist also eine quasi-homogene Betrachtung angemessen mit der Einschränkung, daß die obigen Abschätzungen nur für eine einfache Reaktion gelten und Auswirkungen auf die Selektivität daher nicht berücksichtigen. Soll unter den homogenen Modellen das quasi-eindimensionale anwendbar sein, so ist es erforderlich, daß die Konzentrationen radial

ausgeglichen sind und das radiale Temperaturprofil durch eine Parabel approximiert werden kann. Dies wird in Anhang A.3 durch eine Beispielerrechnung ohne diese Annahmen gezeigt.

3. Schließlich sei noch der Einfluß der axialen Dispersion und Wärmeleitung betrachtet. Um frei von Dispersionseinfluß zu messen, gibt Mears [130] als minimales Verhältnis von Schütt-schichtlänge zu Korndurchmesser für eine einfache Reaktion 1. Ordnung aufgrund einer Störungsrechnung an

$$\frac{L}{d_p} < - \frac{2\alpha}{Pe_a} \ln(1 - U)$$

Darin ist Pe_a die axiale Péclet-Zahl, gebildet mit der Leerrohrgeschwindigkeit u und dem Korndurchmesser d_p , und U der Umsatzgrad. Mit $Pe_a = 2$ [133] und dem ungünstigen Wert $U = 0,95$ erhält man die Forderung

$$L/d_p > 30$$

im Vergleich mit dem realisierten Wert 150 (bei $L = 30$ mm, $d_p = 0,2$ mm). Da die gleiche Forderung auch für Freiheit von Wärmeleitungseinfluß genügt [130], können beide Effekte hier vernachlässigt werden.

3.31 Materialbilanz

Unter den gemachten Annahmen kann man die Materialbilanz für den Reaktionsraum im stationären Zustand für die Komponente i so formulieren:

$$\frac{1}{a} \frac{d\dot{n}_i}{dz} = r_i'$$

oder allgemein

$$\frac{1}{a} \frac{d\dot{n}}{dz} = \underline{r}' \quad (3.3-6)$$

Führt man mit (3.3-2) und (3.3-3b) Reaktionsfortschritte und Reaktionsgeschwindigkeiten ein, so läßt sich die Materialbilanz (3.3-6) auch schreiben

$$\frac{1}{a} \underline{N} \frac{d\xi}{dz} = \underline{N} \underline{r} \quad (3.3-7)$$

Gl. (3.3-7) als inhomogenes System von q linearen Gleichungen in $s < q$ Unbekannten betrachtet, hat nur im Falle von spaltenregulärem $\underline{N}$ eine eindeutige Lösung; aus der physikalischen Begründung, daß $d\xi/dz = 0$, wenn $\underline{r} = 0$ gelten muß, folgt trotzdem allgemein

$$\frac{1}{a} \frac{d\xi}{dz} = \underline{r} \quad (3.3-8)$$

3.32 Enthalpiebilanz des Reaktionsraumes

Die Enthalpiebilanz läßt sich nach dem quasi-eindimensionalen Modell (s. Anhang A.3) unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung

$$d(u\rho)/dz = 0 \quad (3.3-9)$$

folgendermaßen formulieren:

$$\frac{d(u\rho H')}{dz} = u\rho \frac{dH'}{dz} = -\frac{4}{d} h (T - T_K) + u \frac{dp}{dz} \quad (3.3-10)$$

H' ist darin die auf die Masse des Reaktionsgemisches bezogene Enthalpie, u die Leerrohrgeschwindigkeit; h ist entsprechend Gl. (A.3-6) des Anhangs A.3 zu verstehen.

Entsprechend thermodynamischen Gesetzen gilt:

$$dH' = c_p dT + \frac{\partial H'}{\partial p} dp + \frac{1}{a\rho} \sum \Delta H_j d\xi_j \quad (3.3-11)$$

Die Reaktionsenthalpie ist auf einen Formelumsatz bezogen.

Das Reaktionsgemisch wird als ideales Gas angesehen; daher gilt [134]:

$$\frac{\partial H'}{\partial p} = 0 \quad (3.3-12)$$

Damit nimmt die Enthalpiebilanz folgende Form an:

$$u \rho c_p \frac{dT}{dz} = - \sum \Delta H_j r_j - \frac{4}{d} h (T - T_K) + u \frac{dp}{dz} \quad (3.3-13)$$

3.33 Impulsbilanz

Im Hinblick auf die geringen Strömungsgeschwindigkeiten sei angenommen, daß nur der Impulstransport an die Phasengrenze, d.h. an die Schüttung und die Wand, berücksichtigt werden muß; hier wird also die Annahme der Homogenität aufgegeben. Für den Impulstransport an die Schüttschicht gilt nach Ergun [135]

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{u(1-\epsilon)}{d_p \epsilon^3} \left(\frac{150 \eta (1-\epsilon)}{d_p} + 1,75 u \rho \right) \quad (3.3-14)$$

3.34 Energiebilanz des Thermoelement-Führungsrohrs

Das zur Messung der axialen Temperaturen benutzte Thermoelement taucht nicht direkt in die Katalysatorschüttschicht ein, sondern ist von dieser durch ein Führungsrohr getrennt. Durch Wärmeleitung in der Wand dieses Rohrs ergibt sich jedoch innerhalb des Führungsrohrs ein anderer Temperaturverlauf $y_1(z)$ als in der Schüttschicht $T(z)$. Den Zusammenhang beschreibt - unter Vernachlässigung des Einflusses des Thermoelements selbst wie auch der Rückwirkung auf die Temperaturverteilung in der Schüttschicht - folgende Wärmebilanz für ein dünnwandiges Rohr ¹⁾ [136]

1) Die folgenden Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf ein dickwandiges Rohr zu übertragen; dies erfordert vielmehr die Lösung einer elliptischen Differentialgleichung.

$$\lambda y_1'' = \frac{\alpha}{s} (y_1 - T)$$

oder

$$y_1'' = \omega^2 (y_1 - T); \quad \omega^2 = \frac{\alpha}{s \lambda} \quad (3.3-15a)$$

Die Meßstrecke besteht aus zwei Zonen (s. Abb. 10) mit unterschiedlicher Wärmetübergangszahl an das Rohr. Im Bereich 1, $0 \leq z \leq L$ (Schütttschicht, ist $\alpha = \alpha_1$); im Bereich 2, $-\infty < z \leq 0$ (Vorreaktionszone), ist $\alpha = \alpha_2$, und dementsprechend springt ω von ω_1 auf ω_2 . Die Parameter s und λ sind unabhängig von z . Für diese Konfiguration sollen im folgenden Randbedingungen zu Gl. (3.3-15a) abgeleitet werden.

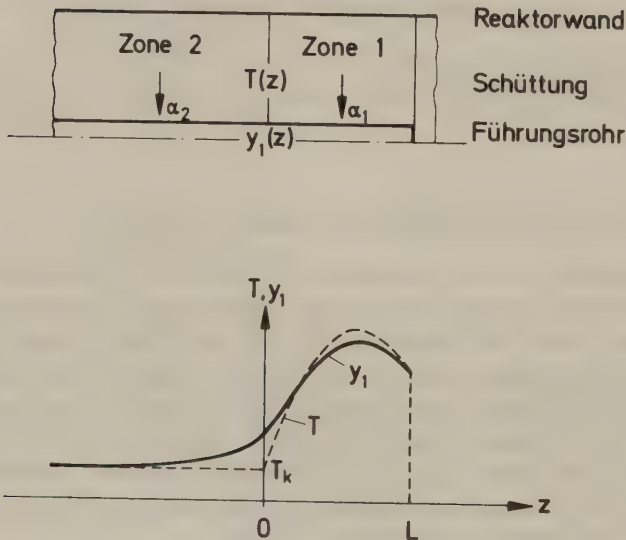


Abb. 10 Schema des Reaktors für die Messung des axialen Temperaturprofils

An der Stelle $z = 0$ führt eine Wärmebilanz auf die Forderung nach glattem Temperaturverlauf, d.h. es darf weder Sprung noch Knick auftreten [137]:

$$y_1'(0^-) = y_1'(0^+)$$

$$y_1(0^-) = y_1(0^+) = y_{01}$$

$y_1'(0^-)$ erhält man aus der Lösung von (3.3-15a) für die Vorreaktionszone mit folgenden Randbedingungen

$$y_1(0) = y_{01}$$

$$y_1(-\infty) = T_K$$

Lösung:

$$y_1(z) = T_K + (y_{01} - T_K) \exp(\omega_2 z) \quad (3.3-16)$$

Daraus erhält man die erste der gesuchten Randbedingungen für die Reaktionszone:

$$\text{RB 1} \quad y_1'(0) = \omega_2(y_{01} - T_K) \quad (3.3-15b)$$

Für die zweite Randbedingung am Rohrende, $z = L$, gibt es zwei Idealfälle:

1. Adiabatisches Ende

$$\text{RB 2.1} \quad y_1'(L) = 0$$

2. Isothermes Ende (durch Wärmeleitung an die Kontaktauflage)

$$\text{RB 2.2} \quad y_1(L) = T(L) \quad (3.3-15c)$$

Gemessene y_1 -Kurven zeigen, daß RB 2.2 zutrifft. Für die Lösung dieses Randwertproblems (3.3-15a), (3.3-15b) und (3.3-15c) wurde die Diskretisierung durch Mehrstellenformeln gewählt, wodurch in einfacher Weise ein Abgleich bis zur 4. Ordnung erreicht werden kann [138]. Wie im Anhang 1.4 im einzelnen gezeigt wird, läßt sich der nichtlineare Zusammenhang zwischen y_1 und T aufgrund dieser Approximation als lineare Transformation darstellen:

$$[y_{11}] \approx \underline{G}[T_1] \quad (3.3-17)$$

3.35 Regressionsparameter

Als unbekannte Parameter treten vor allem die Geschwindigkeitskonstanten k_j von Haupt- und Nebenreaktion auf, für welche die Arrhenius'sche Temperaturabhängigkeit angenommen wird.

Nach Box [178] empfiehlt es sich, bei Konsekutivreaktionen zur Verbesserung der Kondition der bei der Parameterschätzung auftretenden Matrizen die folgende Transformation der Parameter einzuführen ("Reparameterisierung"):

$$k_1 = \exp (S_1 - E_1/RT)$$

$$k_2 = \exp (S_2 - E_2/RT)$$

$$b_1 = S_1 - S_2 - (E_1 - E_2)/RT$$

$$b_2 = S_2 - E_2/RT$$

$$b_3 = (E_1 + E_2)/2$$

$$b_4 = E_1 - E_2$$

In einer vergleichenden Untersuchung [179] wurden durch diese Maßnahme beträchtliche Einsparungen an Rechenzeit infolge schnellerer Konvergenz erreicht.

Infolge der geringen Kontaktkornabmessungen werden die auf den Korndurchmesser bezogenen Reynoldszahlen sehr klein (0,3...3). Für diesen Bereich liegt keine verlässliche Korrelation für den Wärmetransportparameter h vor. Daher wurde dieser neben den vier kinetischen Parametern ebenfalls mit Hilfe geplanter Versuche ermittelt.

Auch die beiden ω -Werte in Gl. (3.3-15a) und (3.3-15b) sind, vor allem wegen der Unsicherheit in α , nicht a priori angebbare, sondern müssen aus den Meßergebnissen geschätzt werden; da sie nur Korrekturgrößen darstellen, wurden sie jedoch nicht in die Versuchsplanung aufgenommen.

3.4 Statistische Methoden zur Parameterbestimmung, zur Parameterbewertung und zur Versuchsplanung für die Parameterbestimmung

Der Zustand des Systems, $\underline{x}$, werde zutreffend beschrieben durch die $(s+2)$ -dimensionale Vektor-Differentialgleichung (System der Reaktorgleichungen)

$$\underline{dx}/dz = \underline{f}(\underline{x}; \underline{b}) \quad ; \quad \underline{x} = \begin{bmatrix} T \\ \dot{\underline{x}} \\ p \end{bmatrix} \quad (3.4-1)$$

mit den exakt bekannten Anfangswerten

$$\underline{x}(0) = \underline{x}_0$$

Der Zustandsvektor $\underline{x}$ sei nicht direkt beobachtbar, sondern nur der r -dimensionale Meßvariablenvektor $\underline{y}$.

Es sei folgende Nomenklatur vereinbart:

Eine Messung ist der zu $\underline{y}$ gehörige beobachtete Wert $\tilde{y}$ an einer gewissen Stelle z_i bei gegebener Anfangsbedingung. Entsprechend den Meßmöglichkeiten können einige Elemente von $\tilde{y}$ undefiniert sein.

Ein Versuch ist die Folge der Messungen $\tilde{y}$ an allen Meßstellen z_i , $i = n_1, n_1 + 1, \dots, n_2$ bei gegebener Anfangsbedingung.

Eine Stichprobe besteht aus einem oder mehreren Versuchen; die insgesamt n Meßstellen seien durch alle Versuche durchgehend nummeriert, $i \in I = \{1, 2, \dots, n\}$.

Da bei den gegebenen Meßmöglichkeiten nicht an jeder Stelle des Reaktors alle Meßvariablen beobachtet werden können (die Konzentrationen nämlich nur am Reaktorende), sind nicht alle Elemente $\underline{u}(z_i)$, $u = 1 \dots r$, $i = 1 \dots n$ in der Stichprobe repräsentiert, sondern nur diejenigen mit Indizes $i \in I_u \subseteq I$.

Das Ziel ist, aufgrund einer gegebenen Stichprobe für den unbekannten Parametervektor $\underline{b}$ einen Schätzwert $\hat{\underline{b}}$ zu finden.

Die Elemente der Zustandsvektoren $\underline{x}^i = \underline{x}(z_i)$ seien zeilenweise zur Matrix $\underline{X}$ zusammengefaßt, entsprechend für $\underline{y}$:

$$\underline{X} = [\underline{x}^1, \underline{x}^2, \dots, \underline{x}^n]^T$$

$$\underline{Y} = [\underline{y}^1, \underline{y}^2, \dots, \underline{y}^n]^T$$

Die j-te Spalte von $\underline{X}$ und $\underline{Y}$ sei mit $\underline{x}_j$ bzw. $\underline{y}_j$ bezeichnet.

Zwischen den Matrizen $\underline{X}$ und $\underline{Y}$ besteht eine im allgemeinen nicht-lineare Beziehung

$$\underline{Y} = \underline{G}(\underline{X}) \quad (3.4-2)$$

Da für die Temperatur die Näherung (3.3-17) und für die Konzentrationen die (exakt linearen) stöchiometrischen Beziehungen, abgeleitet aus Gl. (3.3-5) gelten, ist hier $\underline{G}$ näherungsweise linear.

Es sei angenommen, daß nur bei der Messung von $\tilde{y}_{iu}$ ein Fehler e_{iu} auftritt (also kein "dynamisches Rauschen"):

$$\tilde{y}_{iu} = y_{iu} + e_{iu} \quad (3.4-3)$$

für den die folgenden Verteilungseigenschaften zutreffen mögen:

$$e_{iu} \sim N(0, \sigma_{uu}) \quad (3.4-4a)$$

$$E(e_{iu} e_{jv}) = \sigma_{uu} \delta_{ij} \delta_{uv} \quad (3.4-4b)$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion [138] für die n_u Meßwerte der u-ten Variablen im Vektor $\underline{y}_u$

$$p(\underline{y}_u | \underline{b}, \underline{\Sigma}) = (2\pi \sigma_{uu})^{-n_u/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i \in I_u} e_{iu}^2 / \sigma_{uu}\right) \quad (3.4-5)$$

Wegen der mit (3.4-4b) vorausgesetzten Unabhängigkeit der Antworten ist die Likelihood für alle Beobachtungen

$$L(\underline{b}, \underline{\Sigma} | \underline{y}_1, \underline{y}_2, \dots, \underline{y}_r) = \prod_u p(\tilde{\underline{y}}_u | \underline{b}, \underline{\Sigma}) \quad (3.4-6)$$

3.41 Parameterschätzung

Durch die Maximierung der Likelihood (3.4-6) erhält man eine konsistente und asymptotisch wirksame Schätzfunktion ("ML"); dafür ist notwendig

$$\frac{\partial \ln L}{\partial b_k} = 0 \quad k = 1, \dots, p \quad (3.4-7a)$$

$$\frac{\partial \ln L}{\partial \sigma_{uu}} = 0 \quad u = 1, \dots, r \quad (3.4-7b)$$

Aus (3.4-7b) zusammen mit (3.4-5) und (3.4-6) ergibt sich

$$\hat{\sigma}_{uu} = \sum_{i \in I_u} \hat{e}_{iu}^2 / n_u \quad (3.4-8)$$

Verwendet man diese Schätzfunktion in (3.4-5), so führt die Bedingung (3.4-7a) auf die Schätzfunktion K für die Parameter [138]:

$$\ln K = \sum_u \frac{1}{2} n_u \ln \sum_{i \in I_u} \hat{e}_{iu}^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (3.4-9)$$

Auf den ersten Blick scheint es vorteilhaft, aus den Meßwerten die Ableitungen dx/dz numerisch zu berechnen und aus diesen transformierten Meßwerten die Parameter in (3.4-1) zu ermitteln, anstatt (3.4-1) zu integrieren (was wegen des iterativen Verfahrens zur Parameterbestimmung bei jedem Funktionsaufruf notwendig ist) und mit den untransformierten Meßwerten zu arbeiten. In der Tat gibt es Methoden zur numerischen Differentiation nicht-exakter Daten [139], die sich im Fall der Regressionsmethode (etwa unter Verwendung kubischer Splines als Ersatzfunktion [140, 141]) als lineare Transformation darstellen lassen. Jedoch geht auch unter einer linearen Transformation die statistische Unabhängigkeit der Meßwerte verloren, es ergeben sich andere Parameterschätzwerte, vor allem aber ist wegen der Beziehung (3.3-15a) dT/dz nicht in einfacher Weise aus y_1 zugänglich; da die unbekannten Konzentrationen durch Integration von (3.4-1) gewonnen werden müssen, ergibt sich überdies keine Reduktion des Aufwandes pro Funktionsaufruf.

3.42 Parameterbewertung

In diesem und dem folgenden Abschnitt wird σ_{uu} für alle u als bekannt vorausgesetzt; in praxi ist es durch die Schätzfunktion (3.4-8) zu ermitteln.

Wenn $\underline{y}$ linear in $\underline{b}$ ist, so ist bei normalverteilten Fehlern $\underline{e}$ auch $\hat{\underline{b}}$ normalverteilt, und man kann mit Hilfe bekannter Verteilungsfunktionen Vertrauensbereiche angeben [142]. Tritt $\underline{b}$ hingegen, wie im betrachteten Modell, nichtlinear in $\underline{y}$ auf, so ist $\hat{\underline{b}}$ nicht normalverteilt, und es lassen sich keine allgemeinen Aussagen über den Vertrauensbereich machen¹⁾. Es liegt daher nahe, $\underline{y}$ bezüglich $\underline{b}$ zu linearisieren und damit die tatsächliche Verteilung von $\hat{\underline{b}}$ durch eine Normalverteilung zu approximieren.

Die Linearisierung ergibt:

$$\underline{y}_u \approx \check{\underline{y}}_u = \hat{\underline{y}}_u + \underline{J}_u (\underline{b} - \hat{\underline{b}}) \quad (3.4-10)$$

$$\underline{J}_u = [\partial \underline{y}_u / \partial \underline{b}] \quad \underline{b} = \hat{\underline{b}}$$

Mit der Identität

$$\tilde{\underline{y}}_u - \check{\underline{y}}_u = (\tilde{\underline{y}}_u - \hat{\underline{y}}_u) - (\check{\underline{y}}_u - \hat{\underline{y}}_u) = \hat{\underline{e}}_u - (\check{\underline{y}}_u - \hat{\underline{y}}_u)$$

und den Gleichungen (3.4-5) und (3.4-10) wird aus (3.4-6)

$$\ln L = \text{const} - \frac{1}{2} \sum_{u=1}^r \|\hat{\underline{e}}_u - \underline{J}_u (\underline{b} - \hat{\underline{b}})\|^2 / \sigma_{uu} \quad (3.4-11)$$

$\|\cdot\|$ ist die euklidische Vektornorm. In den Gleichungen (3.4-11), (3.4-12) und (3.4-16) enthaltene Operationen mit $\hat{\underline{e}}_u$ und $\underline{J}_u$ werden nur auf Elemente mit Zeilenindizes aus I_u ausgeübt.

Der Ausdruck (3.4-11) läßt sich vereinfachen, weil $\hat{\underline{b}}$ als ML-Schätzwert der Forderung (3.4-7a) für alle k genügen muß. Das

1) Im Prinzip sind natürlich die fraglichen Verteilungsfunktionen numerisch berechenbar, aber nur mit sehr großem Rechenaufwand und nur für jeden Einzelfall gesondert. Auch der Kompromiß, die Kontur exakt zu bestimmen und das zugehörige Sicherheitsniveau der folgenden linearen Theorie zu entnehmen, erfordert für jeden Einzelfall hohen numerischen Aufwand [143].

führt auf die "Normalgleichungen"

$$\sum_u \underline{J}_u^T \hat{\underline{e}}_u / \sigma_{uu} = 0 \quad (3.4-12)$$

Dies eingesetzt in (3.4-11) ergibt

$$\ln L = \text{const} - \frac{1}{2} [S(\hat{\underline{b}}) + (S(\underline{b}) - S(\hat{\underline{b}}))] \quad (3.4-13)$$

mit den Beziehungen

$$S(\hat{\underline{b}}) = \sum_{i \in I_u} \hat{e}_{iu}^2 / \sigma_{uu} \quad (3.4-14)$$

$$S(\underline{b}) - S(\hat{\underline{b}}) = (\underline{b} - \hat{\underline{b}})^T \underline{H} (\underline{b} - \hat{\underline{b}}) \quad (3.4-15)$$

$$\underline{H} = \sum_u \underline{J}_u^T \underline{J}_u / \sigma_{uu} \quad (3.4-16)$$

Nach den gemachten Voraussetzungen über die Verteilung der Fehler und die Linearität von $\underline{y}(\underline{b})$ gilt [142]

$$S(\hat{\underline{b}}) \sim \chi^2(m-p) \quad (3.4-17a)$$

$$S(\underline{b}) - S(\hat{\underline{b}}) \sim \chi^2(p) \quad (3.4-17b)$$

$$\frac{(S(\underline{b}) - S(\hat{\underline{b}}))/p}{S(\hat{\underline{b}})/(m-p)} \sim F(p, m-p) \quad (3.4-17c)$$

Darin bedeutet $m = \sum n_u$. Durch (3.4-17b) oder (3.4-17c) ist ein gemeinsamer Vertrauensbereich für $\underline{b}$ definiert, der auf dem linearen Modell (3.4-10) basiert; wegen der positiven Definitheit der Matrix $\underline{H}$ hat er im Parameterraum die Form eines p-dimensionalen Hyperellipsoids mit dem Mittelpunkt $\hat{\underline{b}}$.

Ist (3.4-10) keine gute Approximation, so können sich beträchtliche Abweichungen vom wahren Vertrauensbereich ergeben [143].

Zur Charakterisierung des Hyperellipsoids zieht man gewöhnlich als charakteristische Punkte heran

- 1) die Endpunkte der Hauptachsen oder
- 2) die Berührungspunkte mit dem umschriebenen koordinatenparallelen Quader.

Die Angabe der Hauptachsen führt auf das Eigenwertproblem; man findet für die j-te Halbachse die Länge $l_j = \sqrt{\chi^2(p)/\mu_j}$ und die Richtung $\underline{v}_j$, wobei μ_j der j-te Eigenwert von $\underline{H}$ ist und $\underline{v}_j$ der zugehörige normierte Eigenvektor.

Der dem Ellipsoid umbeschriebene Quader mit achsenparallelen Kanten ("Tangentialebenen-Vertrauensbereich") schneidet die j-te Koordinate bei $\sqrt{h_{jj}^{(-1)} \chi^2(p)}$, wobei $h_{jj}^{(-1)}$ das j-te Diagonalelement von $\underline{H}^{-1}$ ist.

Über Einzelheiten, insbesondere die Auswirkung von Koordinatentransformationen, siehe Anhang A.5.

Ist das Modell durch eine gewöhnliche Vektordifferentialgleichung (3.4-1) gegeben, so hat man für die Berechnung der Elemente von $\underline{J}_{\underline{u}}$ die Differentialgleichung nach $\underline{b}$ abzuleiten¹⁾ und erhält die folgende Matrix-Differentialgleichung

$$\frac{d}{dz} \underline{D} = \underline{A} \underline{D} + \underline{B} ; \quad \underline{D}(0) = \underline{0} \quad (3.4-18)$$

mit

$$\underline{A} = [a_{j_1, j_2}] = \left[\frac{\partial f_{j_1}}{\partial x_{j_2}} \right] \quad j_1, j_2 = 1, \dots, s+1 \quad 2)$$

$$\underline{B} = [b_{j_k}] = \left[\frac{\partial f_j}{\partial b_k} \right] \quad j = 1, \dots, s+1$$

$$\underline{D} = [d_{jk}] = \left[\frac{\partial x_j}{\partial b_k} \right] \quad k = 1, \dots, p$$

-
- 1) Für die Vertauschbarkeit der Reihenfolge der Differentiation müssen Existenz und Stetigkeit von

$$\frac{\partial}{\partial b_k} \frac{dx_j}{dz} \quad \text{und} \quad \frac{d}{dz} \frac{\partial x_j}{\partial b_k} \quad \text{für alle } k, j$$

vorausgesetzt werden.

- 2) Im Unterschied zu Gl. (3.4-1) ist hier die Impulsbilanz weggelassen, da die Ableitungen des Drucks nach den Parametern und den Zustandsvariablen vernachlässigbar sind.

alle Ableitungen genommen bei $\underline{b} = \hat{\underline{b}}$. Nach Integration von (3.4-18) erhält man die i-te Zeile von $\underline{J}_u$ durch Anwendung der Transformation $\underline{G}$ auf die u-te Spalte von $\underline{D}(z_1)$.

3.43 Optimale Versuchsplanung zur Parameterschätzung

Durch die Wahl des Versuchsplans kann $\underline{J}_u$ und damit Größe und Gestalt des Vertrauensbereichs beeinflusst werden. Für die optimale Wahl ist eine einwertige Funktion als Bewertungskriterium sowie (in der Regel) ein beschränktes abgeschlossenes Gebiet als zulässiger Bereich anzugeben.

Als Bewertungskriterium wählt man gewöhnlich das Volumen des Vertrauensbereichs [144]; es ist proportional zu $(\text{Det}(\underline{H}))^{-1/2}$, und man maximiert daher

$$V = \text{Det}(\underline{H}) \stackrel{!}{=} \text{Max} \quad (3.4-19)$$

Wegen der Darstellung der Determinante als Produkt aller Eigenwerte kann man (3.4-19) auch als Maximum des geometrischen Mittels der Eigenwerte interpretieren.

Hosten [145] schlägt vor, nicht das Mittel aller Eigenwerte, sondern allein $\mu_{\min}$, den kleinsten Eigenwert von $\underline{H}$, also die Spektralnorm von $\underline{H}^{-1}$ zu maximieren (anschaulich: die längste Hauptachse zu minimieren):

$$E = \|\underline{H}^{-1}\| = \mu_{\min} \stackrel{!}{=} \text{Max} \quad (3.4-20)$$

Ebenso könnte man irgendeine andere Norm von $\underline{H}^{-1}$ oder auch eine Konditionszahl (anschaulich die "Schlankheit" des Ellipsoids) zugrundelegen. Die Vor- und Nachteile dieser verschiedenen Bewertungskriterien sind noch nicht untersucht worden. In dieser Arbeit wurde nur das Kriterium (3.4-19) eingesetzt.

Der zulässige Bereich ist durch experimentelle Gegebenheiten, Explosionsgrenzen u.dgl. festgelegt, siehe Abschnitt 2.26. Da das Optimum häufig auf dem Rand dieses Bereichs liegt, entschei-

det seine Wahl mit über die Parameterverbesserung, die durch einen Versuch möglich ist.

Die Berechnung der sowohl für V als auch für E benötigten Matrix $\underline{H}$ folgt den gleichen Linien wie bei der Parameterbewertung: Nach der Auswertung von n Meßpunkten liege der Parameterschätzwert $\hat{\underline{b}}_n$ vor. Die Berechnung des Vertrauensbereichs für $\underline{b}$ nach n Messungen erfordert die Matrix $\underline{H}_n(\hat{\underline{b}}_n)$. Die optimale Wahl der Anfangsbedingungen für n' zusätzliche Messungen minimiert eine Funktion (V oder E) von $\underline{H}_{n+n'}(\underline{b}_n)$, weil $\underline{b}_{n+n'}$ noch nicht bekannt ist. Da in die Berechnung von $\underline{H}$ nicht die Meßwerte, sondern nur die Parameterschätzwerte eingehen, kann $\underline{H}_{n+n'}$ ohne Schwierigkeiten ermittelt werden.

3.44 Mathematische Methoden

Soweit nicht ausdrücklich angegeben wird, daß ein Programm der Literatur oder einer Programmbibliothek entnommen werden konnte, wurden die Algorithmen in FORTRAN IV selbst programmiert.

3.441 Versuchsauswertung (Programm EVALUATE)

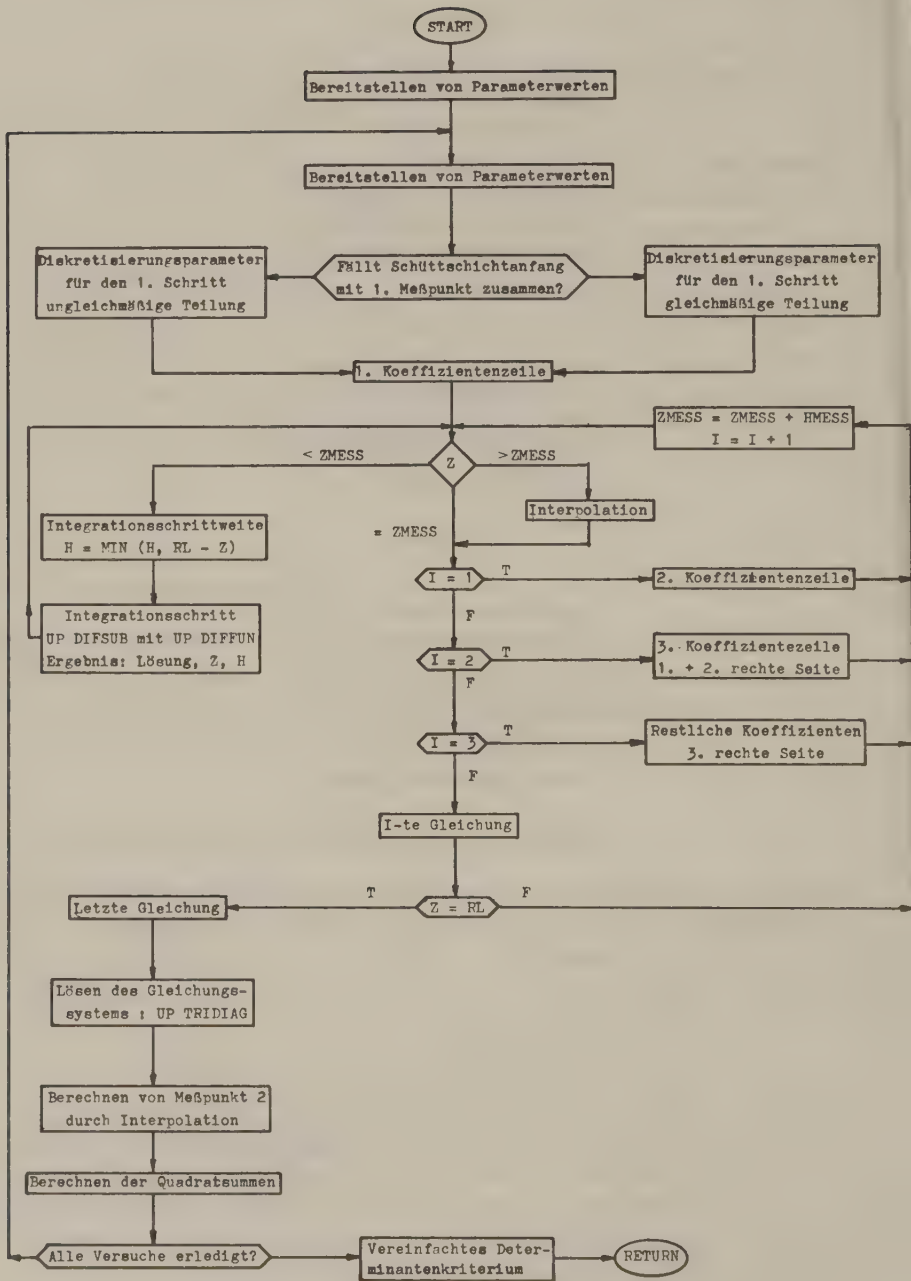
Der Aufbau des Programms EVALUATE ist grob schematisch in Abb. 11, die Berechnung der Größe K detaillierter in Abb. 12 dargestellt.

Integration

Für die Integration der Reaktorgleichungen (3.4-1) (ebenso wie für die erweiterten Gleichungen, s. Anhang 3) und für Gl. (3.4-22) wurde DIFSUB gewählt, ein Integrationsprogramm von Gear [146], das für nichtsteife und steife Differentialgleichungen modifizierte Prediktor-Korrektor-Verfahren mit automatischer Wahl von Schrittweite und Ordnung bietet. Da hierbei alle Koeffizienten der Taylorreihe für die Lösung bis zur Integrationsordnung zur Verfügung stehen (die Algorithmen sind in der Nordsieck-Form [146] gegeben), ist die Ermittlung der Lösung an vorgegebenen z-Werten leicht durch Interpolation statt durch Eingreifen in die automatische Schrittsteuerung möglich.



Abb. 11 Programm EVALUATE zur Versuchsauswertung



Unterprogramm FX
zum Programm EVALUATE

Beispielrechnungen zeigten, daß bei dieser Anwendung für eine relative Genauigkeitsforderung von 10^{-4} keine Stabilitätsprobleme auftreten, so daß die Option für nichtsteife Gleichungen die schnellere ist.

Randwertproblem

Die Lösung der Enthalpiebilanz für das Thermoelementführungsrohr, Gl. (3.3-15a, b, c), erfolgt durch Diskretisierung in der in A.4, Gl. (A.4-5, 3, 6) angegebenen Weise. Die tridiagonale Matrix des resultierenden linearen Gleichungssystems ist positiv definit (s. Anhang 4), so daß eine Gaußsche Eliminierung ohne Pivotsuche stabil ist. Ein entsprechender Algorithmus findet sich in [147].

Optimierung von K

K ist keine quadratische Form, so daß die üblichen Methoden der nichtlinearen Regression, die diese besondere Struktur ausnutzen (z.B. das Verfahren von Marquardt [148]) nicht anwendbar sind. Unter den allgemeinen Optimierungsmethoden werden in der Literatur [149] die von Davidon-Fletcher-Powell [150], [151] (mit Ableitungen) sowie die von Stewart III [152], [153] und Powell [154] (ohne Ableitungen) als besonders effektiv herausgestellt¹⁾.

Die für die Gradientenmethoden benötigten Ableitungen

$$\frac{\partial K}{\partial \underline{b}} = K \frac{\partial \ln K}{\partial \underline{b}} = -K \sum n_u \frac{\underline{e}_u^T \underline{J}_u}{\|\underline{e}_u\|} \quad (3.4-21)$$

setzen - wie bei der Parameterbewertung und der Versuchsplanung - die gemeinsame Integration der Differentialgleichungen (3.4-1) und (3.4-18) voraus; die Elemente von $\underline{J}_u$ werden, wie unter 3.42 beschrieben, gefunden.

Der einfacheren Programmierung wegen wurde das Verfahren von Powell [154], [156] benutzt.

1) Das Simplexverfahren von Nelder und Mead [155] scheiterte an der schlechten Kondition dieses Problems, die sich anschaulich durch einen Grat der Antwortfläche äußert.

3.442 Parameterbewertung und Versuchsplanung (Programm DESIGN)

Der Aufbau des Programms DESIGN ist grob schematisch in Abb. 13, die Berechnung des Kriteriums V in Abb. 14 dargestellt.

Integration

Bezeichnet man den Zustandsvektor $\underline{x}$ mit $\underline{\rho}_0$, die v-te Spalte von $\underline{D}$ mit $\underline{\rho}_v$ und die v-te Spalte von $\underline{B}$ mit $\underline{b}_v$, $v = 1, \dots, s+1$, so lassen sich die Gleichungen (3.4-1) und (3.4-18), aus deren Lösung wie in 3.42 beschrieben $\underline{H}$ erhalten wird, als System von Vektor-Differentialgleichungen schreiben:

$$d\underline{\rho}_0/dz = \underline{f} \quad (3.4-22)$$

$$d\underline{\rho}_v/dz = \underline{A} \underline{\rho}_v + \underline{b}_v \quad v = 1, \dots, s+1$$

Dieses Differentialgleichungssystem wird, wie Beispielrechnungen zeigten, vorteilhaft mit der Option für steife Gleichungen des Integrationsprogramms DIFSUB (s. 3.441) gelöst. Für die Newton-Iteration des Korrektors wird dabei die Jacobi-Matrix des Differentialgleichungssystems benötigt; man erhält sie durch Differentiation von (3.4-22) nach den unabhängigen Variablen:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_j} (d\underline{\rho}_i/dz) = \delta_{ij} \underline{A} \quad i, j = 0, \dots, s+1 \quad (3.4-23)$$

Also ist $\underline{J}$, die Jacobimatrix des Gesamtsystems mit dem unabhängigen Variablenvektor

$$\begin{bmatrix} \underline{\rho}_0 \\ \underline{\rho}_1 \\ \underline{\rho}_2 \\ \vdots \\ \underline{\rho}_s \end{bmatrix}$$

eine Blockdiagonalmatrix

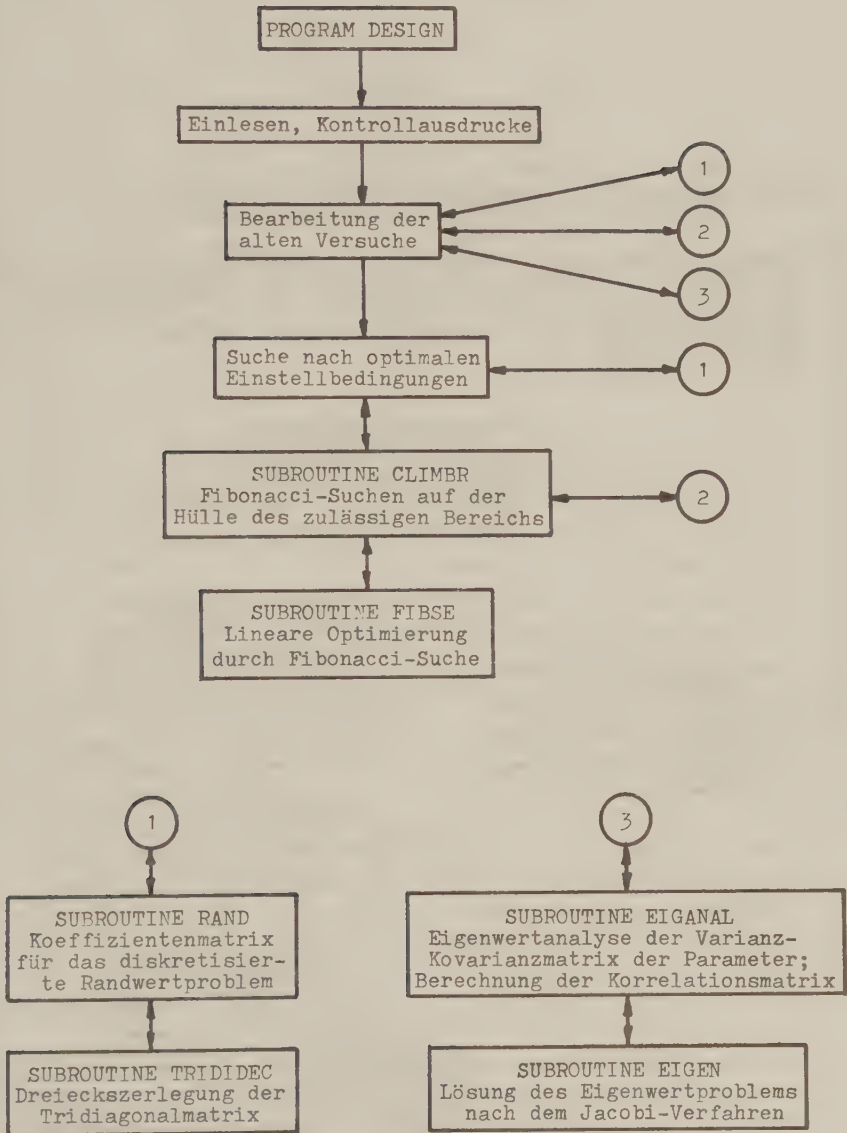


Abb. 13 Programm DESIGN zur Versuchsplanung

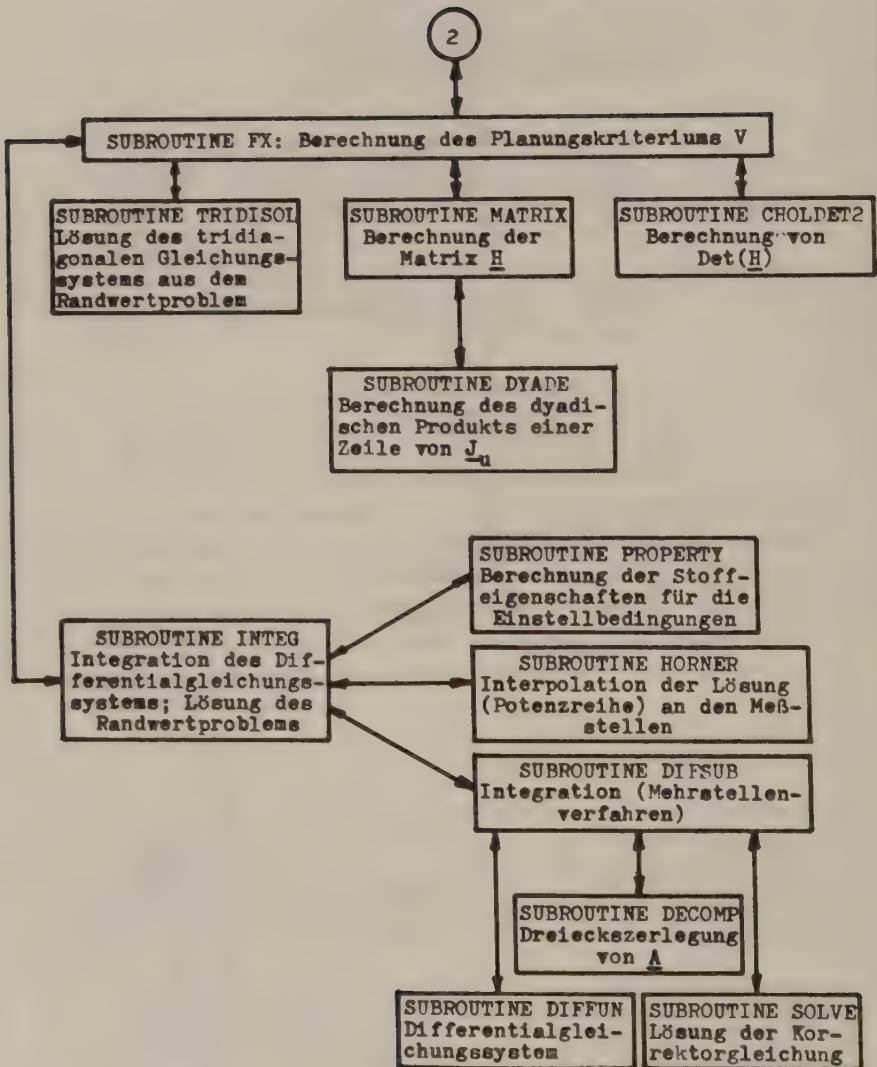


Abb. 14 Unterprogramm FX zum Programm DESIGN

$$\underline{J} = \text{diag}(\underline{A}) = \begin{bmatrix} \underline{A} & \underline{O} & \underline{O} & \dots \\ \underline{O} & \underline{A} & \underline{O} & \dots \\ \dots & & \dots & \\ \dots & & \underline{A} & \underline{O} \\ \dots & & \underline{O} & \underline{A} \end{bmatrix} \quad (3.4-24)$$

Zur Lösung der Korrektorgleichungen wurde das in [157] angegebene Programm für die Gaußsche Elimination derart modifiziert, daß von der Blockdiagonalstruktur voller Gebrauch gemacht wird.

Randwertproblem

Da im Rahmen der Optimierung von V das Randwertproblem viele Male mit den gleichen Parametern (nur anderer Schütttschichttemperatur), also gleicher Matrix des diskretisierten Problems gelöst werden muß, wurde zur Rechenzeiterparnis der Gaußsche Algorithmus (s. 3.441) in zwei getrennt aufrufbare Teile zerlegt: TRIDIDEC bewerkstelligt nur die Dreieckszerlegung und wird vor der Optimierung einmal aufgerufen, TRIDISOL berechnet zu einem gegebenen Vektor der rechten Seite mit Hilfe der zerlegten Matrix die Lösung und wird daher bei jeder Berechnung von V aufgerufen.

Eigenwertanalyse

Als schnellstes Programm zum Auffinden aller Eigenwerte und -vektoren gilt die Kombination von Householder-Tridiagonalisierung und QL-Algorithmus. Da bei diesem Teilproblem der Zeitbedarf nicht im Vordergrund steht, wurde ein Programm nach dem kompakteren Jacobi-Verfahren [158] benutzt. Ein Genauigkeitsunterschied zwischen beiden Methoden besteht nicht.

Aus der Modalmatrix und der Spektralmatrix von $\underline{H}$ läßt sich $\underline{H}^{-1}$ die Varianz-Kovarianz-Matrix der Parameter, und daraus die Korrelationsmatrix ohne größeren Aufwand berechnen.

Determinante

Da $\underline{H}$ symmetrisch und positiv definit ist, bietet sich für die Berechnung von $\text{Det}(\underline{H})$ an, von der Choleski-Zerlegung auszugehen; ein Programm auf dieser Basis findet sich in [159], zusammen mit einer Fehlerschranke.

Numerisch vorteilhafter sollte ein Verfahren sein, welches direkt von $\underline{J}_u$ statt von $\underline{H}$ ausgeht, wie es mit Hilfe einer Gram-Schmidt-Orthogonalisierung oder Householder-Transformation beschrieben wurde (letzteres ist zur Speicherplatzersparnis auch zeilenweise möglich) [160].

Aus programmtechnischen Gründen und weil die erzielbare Genauigkeit ausreicht, wurde der erste Weg bevorzugt und eine Fortran-Version CHOLDDET2 des Algol-Programms aus [159] eingesetzt.

Optimierung von V

Die optimalen Versuchsbedingungen maximieren das Kriterium V, Gl. (3.4-19), bezüglich der Einstellvariablen (s. Abschnitt 2.26) Wandtemperatur T_k , Gesamtdurchsatz $\dot{n}$ und Propylenkonzentration x_p unter Berücksichtigung der Ungleichungen

$$\begin{array}{ll} \text{maximale Reaktionstemperatur} & g(T_k) \leq T_{\max} \quad (3.4-25a) \\ \text{("hot spot")} & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Durchsatz} & \dot{n}_{\min} \leq \dot{n} \leq \dot{n}_{\max} \quad (3.4-25b) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Anfangskonzentration} & x_{p,\min} \leq x_p \leq x_{p,\max} \quad (3.4-25c) \end{array}$$

Zur Lösung dieses sehr allgemeinen "nichtlinearen Programms" gibt es zwar eine Anzahl von Methoden [161], die jedoch beträchtlichen Rechenaufwand erfordern, besonders wenn das Optimum auf dem Rand des zulässigen Bereichs liegt. Da letzteres beim vorliegenden Problem in der Regel der Fall ist, wurde statt dessen nur dieser Rand mittels Fibonacci-Suchen erforscht¹⁾, s. Abb. 15 und 16.

1) Dieses Unterprogramm wurde in Anlehnung an [162] geschrieben; neben einer kompakteren Formulierung sollte die Beherrschung des folgenden Problems erreicht werden: Bei Verletzung der Forderung (3.4-25a) ist V nicht mehr im ganzen Intervall definiert; behebt man dies durch $V = 0$, so ist V nicht mehr unimodal. In diesem Fall muß die Suche in der Weise geführt werden, daß das Ungewißheitsintervall diejenige Intervallgrenze einschließt, an welcher V existiert.

Ausnahmen, bei welchen das Maximum innerhalb des zulässigen Bereichs liegt, werden sich durch Maxima innerhalb mehrerer Suchintervalle (statt wie gewöhnlich an den Enden) zu erkennen geben, s. Abb. 15.

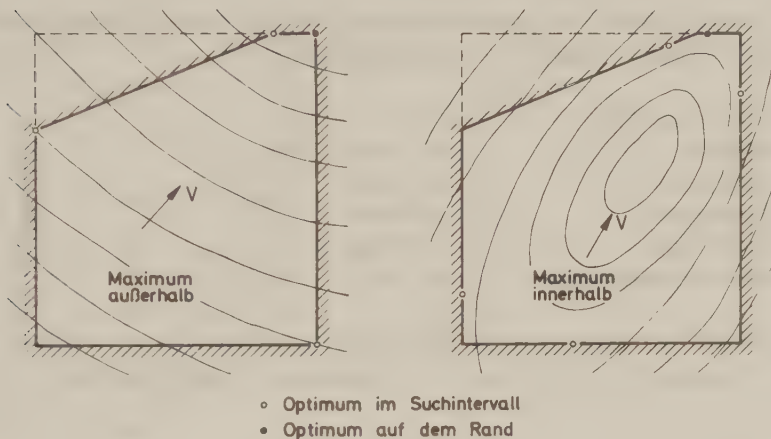


Abb. 15 Lineare Maximierung für $T_K = \text{const}$

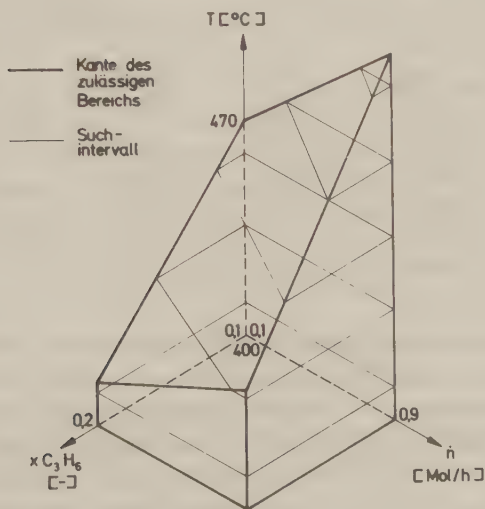


Abb. 16 Zulässiger Bereich und Suchintervalle (schematisch)

4. Versuchsergebnisse

4.1 Kontakalterung

Zur Untersuchung der Kontakalterung in den ersten Stunden nach Inbetriebnahme wurden die Versuchsbedingungen

Wandtemperatur	465 °C
Propen	21 Mol-%
Sauerstoff	30 Mol-%
Stickstoff	49 Mol-%
Durchsatz	0,33 Mol/h
Schütttschichtlänge	30 mm

ohne Unterbrechung 28 h lang konstant gehalten; dabei fieler die Versuche 2701 bis 2708 an (s. Tabelle 3 und Abb. 17).

Tabelle 3 Alterungsexperiment

Uhr-zeit	Vers. Nr.	S ₁	E ₁	Kriterium K	k(488°C)	Umsatz-grad	Selektivität
13	2701	3,2360	3864	116	1,972	0,3261	0,8461
17	2702	5,2099	7448	37,2	1,324		
20	2703	16,142	23612	88,1	1,670		
23	2704	16,301	23833	80,2	1,696		
8	2705	13,576	19751	114,7	1,656		
11	2706	14,143	20606	66,9	1,658	0,2778	0,8619
14	2707	5,3192	7737	49,5	1,220		
17	2708	17,173	25180	75,5	1,663		

Da wegen unkontrollierbarer Temperaturschwankungen die Temperaturprofile nicht unmittelbar verglichen werden können, ist in Tabelle 3 zu jedem Versuch die Geschwindigkeitskonstante der Hauptreaktion bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 488 °C angegeben, wie sie sich aus einer Auswertung jedes einzelnen Versuchs ergibt. Abb. 18 zeigt, daß diese Größe, die zu Beginn

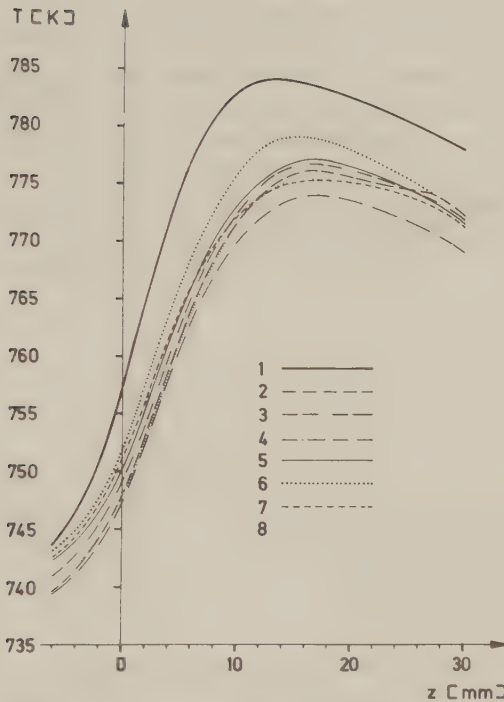


Abb. 17 Temperaturprofile der Versuche zur Kontaktalterung

19% über dem stationären Wert liegt, zunächst schnell abnimmt¹⁾, so daß nach 3 h 2/3 des anfänglichen Aktivitätsüberschusses abgebaut ist; nach etwa 20 h ist der stationäre Wert erreicht. Entsprechend diesem Verlauf wurde für die geplanten Versuche jeweils frischer Kontakt benutzt und vor der Messung im Reaktor 3 h im Luftstrom bei 480 °C getempert.

1) Die Ausreißer 2702 und 2707 sind auf mechanische Defekte bei der Messung des axialen Temperaturprofils zurückzuführen.

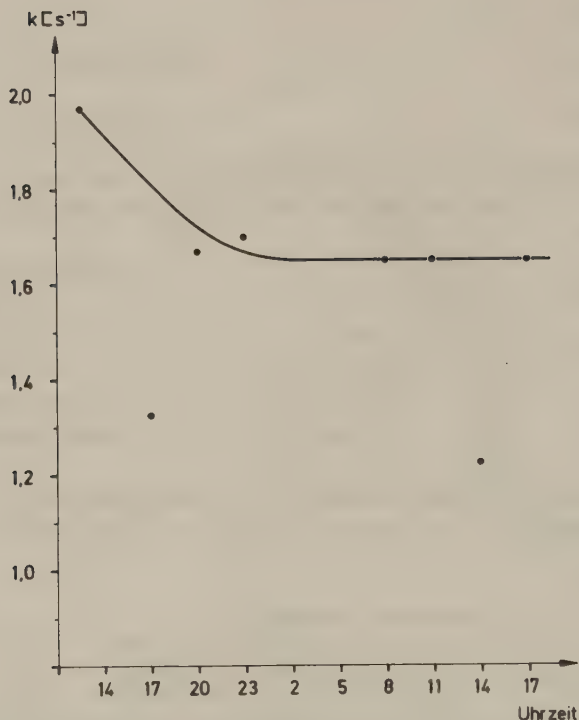


Abb. 18

Kontaktalterung

4.2 Sequentielle Versuchsplanung

4.21 Numerische Untersuchungen

Um einen ersten Überblick über das Verhalten eines sequentiellen Versuchsplans zur Parameterpräzisierung zu erhalten, wurde ein solcher Versuchsplan, ausgehend von den Parameterschätzwerten nach den beiden Vorversuchen (s. Abschnitt 4.22), simuliert. Dabei wurden die Messungen als fehlerfrei angenommen, so daß die Parameterwerte konstant blieben und keine Parameterneubestimmungen notwendig wurden.

Es zeigte sich, daß alle optimalen Versuche bei der höchsten zugelassenen Propenkonzentration von 20 Mol-% liegen; eine Darstel-

lung des Plans in der Ebene der Einstellvariablen Wandtemperatur und Durchsatz findet sich in Abb. 19a. Wie man sieht, tritt als fünfter Versuch ein (angenäherter) Wiederholversuch auf. Dies ist eine Besonderheit bei Problemen mit mehreren Messungen pro Versuch; bei den in der Literatur untersuchten Fällen einer einzigen Messung pro Versuch wiederholen sich die Einstellungen in Gruppen von p Versuchen (p = Parameterzahl), so daß hier die erste Wiederholung nach $p = 5$ Versuchen zu erwarten wäre [182].

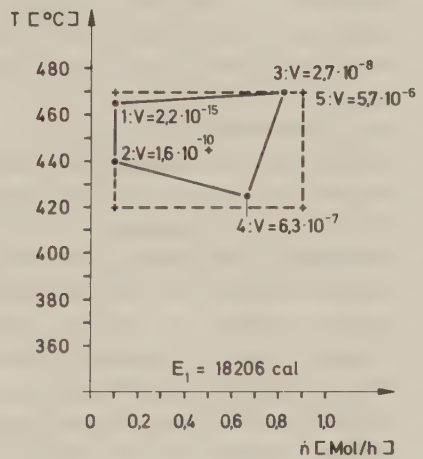
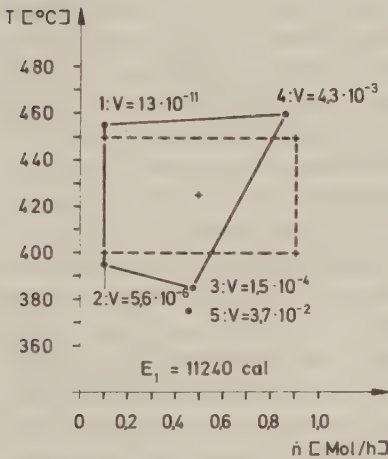


Abb. 19 Sequentielle und faktorielle Versuchspläne.
Numerische Untersuchung

Weiterhin wurde im Bereich dieses sequentiellen Plans ein faktorieller mit Zentralpunkt aufgespannt. Es ergab sich nach ebenfalls fünf Versuchen ein Wert des Planungskriteriums $v = 8,36 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $37,29 \cdot 10^{-3}$ bei sequentiellem Vorgehen.

Schließlich wurde noch der Einfluß der Aktivierungsenergie der Hauptreaktion untersucht, s. Abb. 19b. Es fällt auf, daß der Plan bei höherer Aktivierungsenergie nach höheren Temperaturen verschoben ist und sich stärker zusammendrängt. Auch bei diesem Plan beginnt die Wiederholung nach vier Versuchen, und auch hier ergibt ein faktorieller Plan kein viel schlechteres Ergebnis als der sequentielle ($V = 9,09 \cdot 10^{-7}$ statt $5,730 \cdot 10^{-6}$).

4.22 Experimentelle Ergebnisse

Bei allen Versuchen lag der Druck am Reaktorausgang bei Atmosphärendruck, am Eingang wegen des Druckabfalls in der Schütttschicht bis zu 0,4 bar höher. Als Vorversuche wurden die Versuche 2704 und 9501 gewählt; der erste ist dem Alterungsexperiment entnommen, der zweite wurde bei 433 °C unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die daraus resultierenden Parameterwerte erlaubten die Berechnung der optimalen Einstellvariablen für den ersten der sequentiell geplanten Versuche, Versuch 20101. Im Wechsel von Auswertung aller jeweils vorliegenden Messungen und optimaler Festlegung des nächsten Experiments wurden danach die Versuche 22101, 23301 und 24201 angestellt; nach dem Versuch 23301 wurde Versuch 2704 wieder eliminiert, weil dabei nur das axiale Temperaturprofil gemessen worden war, das Wandtemperaturprofil und die Austrittskonzentration aber von Versuch 2701 übernommen werden mußten. Die Einstellvariablen und Austrittskonzentrationen dieser sechs Versuche sind in Tabelle 4, die axialen Temperaturprofile (außer dem für 2704) in den Abbildungen 20 - 24 enthalten¹⁾. Wie man aus Tabelle 4 entnimmt, liegt die Propenkonzentration immer bei 20 Mol-%. Um wenigstens eine grobe Abweichung von der literaturbekannten Reaktionsordnung eins in Propen erkennen zu können, wurde daher noch der Versuch 25101 mit 10 Mol-% abgeschlossen; seine Daten sind ebenfalls in Tabelle 4 zu finden, sein Temperaturprofil in Abb. 25.

Zum Vergleich mit den Meßwerten sind in den Darstellungen der Temperaturprofile bzw. in Tabelle 5 die entsprechenden Daten,

1) Statt der Temperaturmeßpunkte ist ein interpolierender Kurvenzug gezeichnet; Abweichungen zwischen den Meßpunkten und dieser Kurve wären bei dem gewählten Maßstab nicht darstellbar.

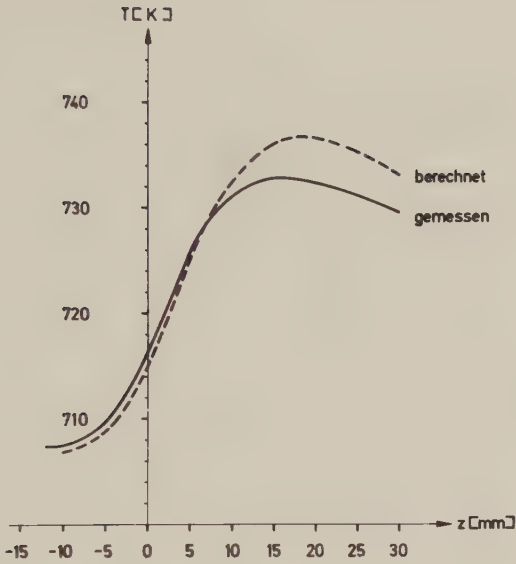


Abb. 20 Temperaturprofil für Versuch 9501

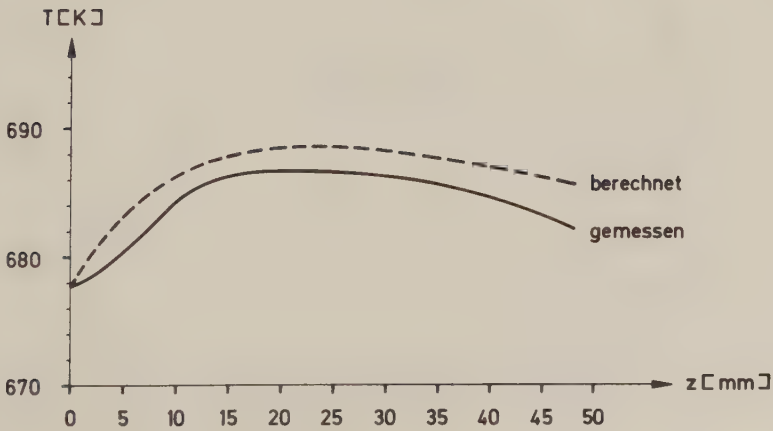


Abb. 21 Temperaturprofil für Versuch 20101

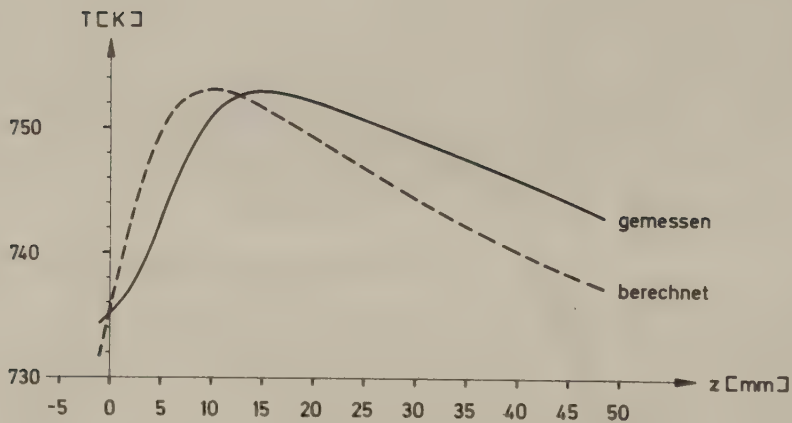


Abb. 22 Temperaturprofil für Versuch 22101

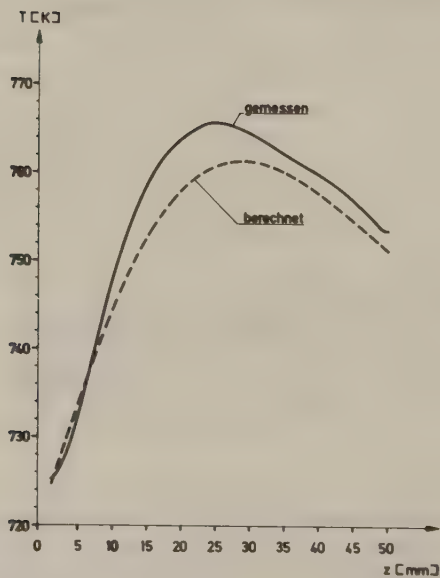


Abb. 23 Temperaturprofil für Versuch 23301

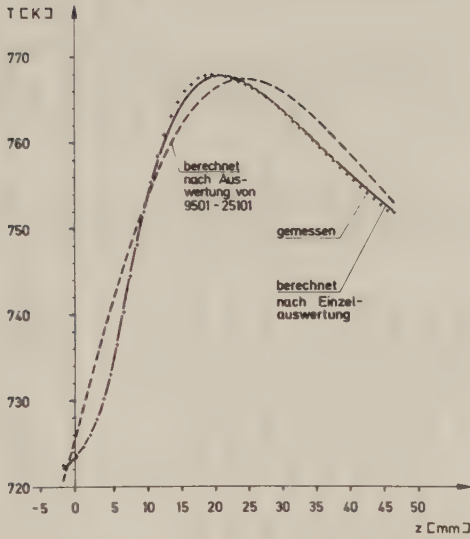


Abb. 24 Temperaturprofil für Versuch 24201

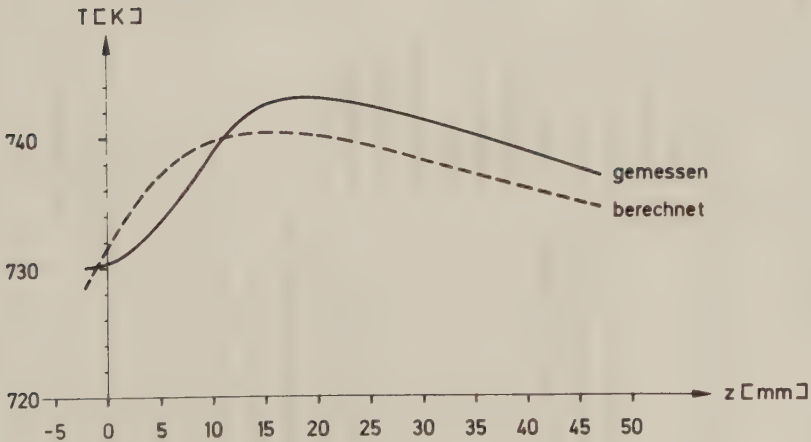


Abb. 25 Temperaturprofil für Versuch 25101

Tabelle 4 Einstellwerte und Ablaufkonzentrationen für die Versuche zur Parameterbestimmung

Molenbrüche im Zulauf:	Propen	2704	9501	20101	22101	23301	24201	25101
Sauerstoff		0,2100	0,2100	0,2000	0,1845	0,2000	0,1988	0,1000
Acrolein		0,2000	0,3000	0,2400	0,2254	0,2480	0,2465	0,2249
Stickstoff		0	0	0	0	0	0	0
Gesamtdurchsatz Zulauf	[Mol/h]	0,4900	0,4900	0,5600	0,5900	0,5520	0,5547	0,6747
Molenbrüche im Ablauf:	Propen	0,3324	0,3228	0,1089	0,1136	0,7918	0,5866	0,1182
Sauerstoff		0,1496	0,1729	0,1517	0,0800	0,1605	0,1533	0,0331
Acrolein		0,1955	0,2328	0,1362	0,0451	0,1834	0,1605	0,0939
Wasser		0,06125	0,03267	0,04976	0,09162	0,03874	0,04545	0,04559
Kohlenmonoxid		0,07544	0,05241	0,06934	0,1132	0,05181	0,09687	0,09534
Kohlendioxid		0,01735	0,01031	0,01347	0,02791	0,00720	0,00830	0,08380
Stickstoff		0,01608	0,01052	0,01183	0,04520	0,01029	0,01298	0,03598
Gesamtdurchsatz Ablauf	[Mol/h]	0,4896	0,4886	0,5673	0,5972	0,5480	0,5227	0,6723
Schütttschichtlänge [mm]		0,3327	0,3238	0,1075	0,1122	0,7976	0,6225	0,1186
Wandtemperaur [K]		30,8	30,0	48,0	48,0	49,1	47,3	47,3
Umsatzgrad von Propen		736,21	706,00	675,47	728,44	720,13	720,70	728,55
Selektivität		0,2870	0,1743	0,2512	0,5715	0,1917	0,1819	0,6676
C-Bilanz [g-Atom C/h]	Zulauf	1,017	0,8952	0,9775	0,8585	1,018	1,334	0,6856
Ablauf		0,2094	0,2034	0,06535	0,06287	0,4751	0,3498	0,03545
Differenz		0,2216	0,2064	0,06772	0,06598	0,4907	0,3843	0,03510
Differenz [%]		0,01214	0,00303	0,00237	0,00312	0,01557	0,03448	-0,0004
		5,6	1,5	3,6	4,8	3,2	9,4	-1,0

Tabelle 5 Ablaufkonzentrationen für die Versuche zur Parameterbestimmung, berechnet mit
den Parameterwerten nach Versuch 25101¹⁾

	9501	20101	22101	23301	24201	25101
Molenbrüche im Ablauf: Propen	0,1580	0,1124	0,03764	0,1607	0,1428	0,02571
Sauerstoff	0,2476	0,1506	0,07752	0,2085	0,1902	0,1447
Acrolein	0,05183	0,08673	0,1775	0,03921	0,05579	0,07062
Wasser	0,05222	0,08873	0,1869	0,03941	0,05620	0,07350
Kohlenmonoxid	1,948-4	9,993-4	4,701-3	9,875-5	2,080-4	1,439-3
Kohlendioxid	1,948-4	9,993-4	4,701-3	9,875-5	2,080-4	1,439-3
Stickstoff	0,4899	0,5595	0,6980	0,5520	0,5546	0,6567
Umsatzgrad von Propen	0,2475	0,4373	0,8276	0,1965	0,2812	0,7358
Selektivität	0,9975	0,9926	0,9824	0,9973	0,9985	0,9860

1) Die Zahlendarstellung x,xxx-y bedeutet hier und in den folgenden Tabellen $x,xxx \cdot 10^{-y}$.

berechnet mit den Parameterwerten nach Versuch 25101 (s. Tabelle 10), eingetragen. In Abb. 24 ist für Versuch 24201 außerdem das berechnete Temperaturprofil eingezeichnet, das sich aus der Auswertung dieses Versuchs für sich allein ergibt. Da angenommen werden kann, daß das ausgeprägteste Temperaturprofil das Reaktormodell auf die strengste Probe stellt, demonstriert der Vergleich der beiden berechneten Profile zum einen die prinzipielle Leistungsfähigkeit des Modells, zum anderen die mangelhafte Berücksichtigung der kontrollierten oder unkontrollierten Änderungen von Versuch zu Versuch (s. dazu auch Abschnitt 4.23).

Bei der Versuchsauswertung wurde angenommen, daß alle Konzentrationen (Konzentrationsmaß y , s. Abschnitt 2.25) außer der von CO und CO_2 die gleiche Varianz σ_{11} aufweisen; CO - und CO_2 -Konzentration bilden eine zweite Gruppe mit σ_{22} und die Temperatur eine dritte mit σ_{33} , so daß für die Gl. (3.4-8) und (3.4-9) $r = 3$. Diese Zusammenfassung ist nötig, um $\forall u: n_u > p$ sicherzustellen, weil andernfalls $\hat{\sigma}_{uu} = 0$ für mindestens ein u und damit $K = 0$ möglich ist.

Aus den Quadratsummen nach Versuch 25101 ergaben sich gemäß Gl. (3.4-8) als Schätzwerte für die Streuungen

$$\begin{aligned}\sqrt{\hat{\sigma}_{11}} &= 4,8 \cdot 10^{-2} \\ \sqrt{\hat{\sigma}_{22}} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \\ \sqrt{\hat{\sigma}_{33}} &= 3,2 \text{ K}\end{aligned}$$

Diese Werte sind viel höher als die Reproduzierbarkeit der Messungen. Sie müssen daher noch andere Fehleranteile enthalten; deren Ursachen und Auswirkungen werden in Abschnitt 4.23 diskutiert.

Der Parameterbewertung und Versuchsplanung wurden in Anlehnung an diese Schätzwerte die folgenden Streuungen als "wahre" Werte zugrundegelegt:

T	3,2 K
C ₃ H ₆	0,04
O ₂	0,04
C ₂ CHCHO	0,04
H ₂ O	0,04
CO	0,03
CO ₂	0,03

Unter diesen Genauigkeitsverhältnissen ist der Einfluß der Konzentrationen und damit auch derjenige der angenommenen Streuungen auf H gering.

Der Versuchsplan als Ganzes, nämlich die optimalen Einstellwerte (Sollwerte) als Ergebnis der Planung, die realisierten Einstellwerte (Istwerte) als Basis der Experimente sowie die Parameterschätzwerte als Ergebnis der Auswertung und als Basis für einen weiteren Planungsschritt, ist in Tabelle 6 dargestellt.

Abb. 26 ist eine Darstellung des Versuchsplans in der Durchsatz-Wandtemperatur-Ebene; wie bei den numerischen Untersuchungen wird diese Darstellung durch die konstante Propenzulaufkonzentration ermöglicht. Das sich ergebende unregelmäßige Bild im Unterschied zum simulierten Versuchsplan ist die Wirkung veränderlicher Parameterwerte wie auch der Differenz zwischen Soll- und Istwerten.

Wie stark sich die Parameter in der Abfolge der Versuche ändern, ist für die kinetischen Parameter der Hauptreaktion in einem Arrhenius-Diagramm veranschaulicht, zusammen mit einer Angabe des Temperaturbereichs, der in den einzelnen Versuchen überstrichen wurde (Abb. 27).

In Abb. 28 ist das Volumen des Vertrauensbereichs (berechnet aufgrund der Linearisierung) gegen die Versuchszahl aufgetragen; die Angaben wurde alle mit den Parameterwerten berechnet, die nach dem letzten Versuch 25101 vorlagen. Wie man sieht, nimmt der Nutzen eines weiteren Versuchs mit wachsender Versuchszahl drastisch ab.

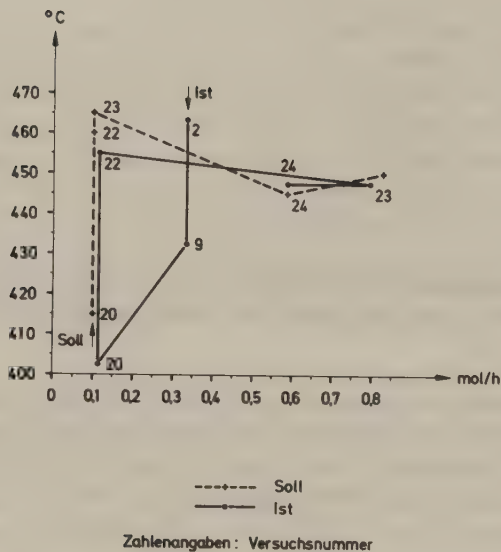


Abb. 26 Darstellung des Versuchsplans in der Durchsatz-Wandtemperatur-Ebene

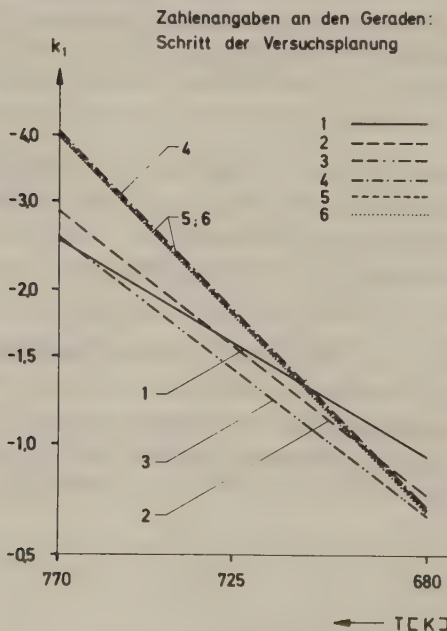


Abb. 27 Arrheniusdiagramm für die Schritte der Versuchsplanung

Tabelle 6

Sequentieller Versuchsplan

Planungsschritt 1	2	3	4	5
Vers.-Nr.	20101	22101	23301	24201
S ₁ [-]	10,78	10,46	14,26	14,22
S ₂ [-]	4,721	5,472	5,095	5,083
E ₁ [cal/Mol]	14862	14564	19631	19598
E ₂ [cal/Mol]	11697	12723	12214	12199
h [kcal/m ² h K]	88,65	83,01	88,83	88,62
ω_1 [mm ⁻¹]	0,095	0,110	0,090	0,091
ω_2 [mm ⁻¹]	0,181	0,175	0,236	0,231
Det(H)	33-11	7,5-8	3,6-5	1,6-3
	Soll Ist	Soll Ist	Soll Ist	Soll ³⁾
Wandtemp. [°C]	415 402,3	460 455,3	465 447,0	446 447,6
C ₃ H ₆ -Molenbr. [-]	0,20 0,200	0,196 0,185	0,180 0,200	0,200 0,199
Durchs. [Mol/h]	0,100 0,109	0,100 0,114	0,100 0,792	0,567 0,587
Det(H)	1,5-6	6,2-5	6,1-4	2,3-2
				0,169

1) Versuch 2704 eliminiert.

2) Die Sollwerte konnten nicht realisiert werden, da sich damit eine unzulässig hohe Spitzentemperatur ergeben hätte. Für die gewählten Ist-Einstellwerte wird eine Determinante von 3,5·10⁻⁴ vorherberechnet.

3) Nicht durchgeführt, sondern durch 25101 ersetzt. Einstellwerte s. Tabelle 4. Für diese Einstellwerte wird eine Determinante von 9,63·10⁻² berechnet.

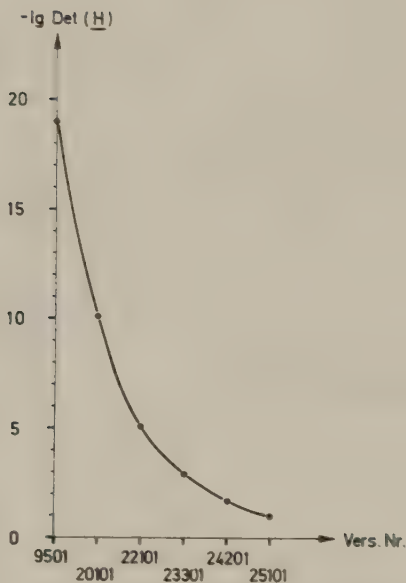


Abb. 28 Abnahme des Volumens des linearisierten Vertrauensbereichs (berechnet mit den Parameterschätzwerten aus Versuchen 9501 - 25101)

Dies wird auch aus der Tabelle 7 ersichtlich, in der maximaler und minimaler Eigenwert sowie Konditionszahl von $\underline{H}$ (in der Form der Korrelationsmatrix $\underline{R}$), berechnet mit den Parametern nach Versuch 25101, zusammengestellt sind. Wie man sieht, wird die Kondition durch Hinzunahme der beiden letzten Versuche sogar geringfügig schlechter, wenn sich auch, ausweislich $\text{Det}(\underline{H})$, das Volumen des Vertrauensbereichs verringert.

Wie in 3.43 und A.5 diskutiert, werden zur Charakterisierung des auf der Linearisierung beruhenden Vertrauensbereichs dessen Hauptachsen oder die Berührungspunkte mit achsenparallelen Tangentialebenen herangezogen. Diese Informationen sind in den Tabellen 8, 9 und 10 für drei Stationen des Versuchsplans gegeben; Versuch 23301 wurde gewählt, weil sich danach die Parameterwerte nicht mehr wesentlich ändern.

Tabelle 7 Gestaltänderung des Vertrauensbereichs in Abhängigkeit von der Versuchszahl

Vers.-Nr.	$\mu_{\max}(\underline{R})$	$\mu_{\min}(\underline{R})$	cond($\underline{R}$)
9501	4,9473	1,7175-8	2,88+8
20101	4,6364	2,9556-6	1,57+6
22101	3,6723	5,2819-5	6,95+4
23301	3,7994	6,0109-5	6,32+4
24201	3,9957	5,1270-5	7,79+4
25101	3,9796	4,9788-5	7,99+4

Die Eigenwertanalyse wurde mit der diagonal kongruenten Matrix $\underline{R}$ durchgeführt, weil diese nach A.53 fast optimal konditioniert ist; die Eigenvektoren wurden dann in das Maßsystem der Matrix $\underline{H}$ zurücktransformiert. Die angegebenen Vektoren stellen daher nicht genau die Hauptachsen von $\underline{H}$ dar, jedoch ist der Unterschied klein, wie die geringen Abweichungen zwischen den betragsmäßig größten Komponenten und den Koordinaten des Berührungspunktes mit der entsprechenden Tangentialebene zeigen (vgl. dazu Abb. 35).

Tabelle 8 95%-Vertrauensbereiche der Parameter nach den Vorversuchen 2704 und 9501

Parameter		Hauptachsen					max. Kompon.	Berührungspkt.
		1	2	3	4	5		
S_1	8,3168	1,9-2	-1,3-1	5,7-1	2,5	-1,3+1	1,3+1	1,4+1
S_2	1,1758	1,7	1,4+1	2,2+1	2,0+2	1,3+3	1,3+3	1,3+3
E_1	11303	-2,8+1	2,0+2	-2,1+3	2,9+3	-1,9+4	1,9+4	2,0+4
E_2	6457,7	-2,6+3	-2,0+4	-1,2+5	2,7+5	2,0+6	2,0+6	2,0+6
h	84,794	-1,5	2,6	2,3+2	5,9+1	-4,0+1	2,3+2	2,4+2

Tabelle 9 95%-Vertrauensbereiche der Parameter nach Versuch 23301

Parameter		Hauptachsen					max.	Berüh-
		1	2	3	4	5	Kompon.	rungspkt.
S ₁	14,259	1,3-2	-1,9-2	2,4-1	1,0	4,2	4,2	4,4
S ₂	5,095	7,3-1	1,9	1,6	1,1+2	-1,8+2	1,8+2	2,1+2
E ₁	19631	-1,9+1	2,7+1	-4,0+2	1,4+3	6,4+3	6,4+3	6,6+3
E ₂	12214	-1,1+3	-2,8+3	-7,7+3	1,5+5	-2,6+5	2,6+5	3,1+5
h	88.829	-1,1	9,6-1	4,7+1	1,2+1	-5,6	4,7+1	4,9+1

Tabelle 10 95%-Vertrauensbereiche der Parameter nach Versuch 25101

Parameter		Hauptachsen					max.	Berüh-
		1	2	3	4	5	Kompon.	rungspkt.
S ₁	14,223	9,4-3	1,5-2	1,7-1	8,6-1	3,4	3,4	3,5
S ₂	5,0832	6,1-1	-1,7	7,8-1	9,4+1	-1,6+2	1,6+2	1,8+2
E ₁	19598	-1,4+1	-2,3+1	-3,1+2	1,1+3	5,1+3	5,1+3	5,3+3
E ₂	12199	-8,9+2	2,5+3	-6,6+3	1,3+5	-2,3+5	2,3+5	2,7+5
h	88,624	-8,2-1	-8,1-1	3,5+1	1,3+1	-9,0-1	3,5+1	3,8+1

Wie man der Tabelle 10 entnimmt, sind die Vertrauensintervalle für die Parameter der Nebenreaktion, S₂ und E₂, sowohl im Vergleich zu denen der Parameter der Hauptreaktion als auch zum Wert der Parameter selbst sehr groß. Allerdings darf die Tatsache, daß der Vertrauensbereich E₂ ≤ 0 einschließt, nicht überbewertet werden, da wegen der Nichtlinearität des Modells der wahre Vertrauensbereich von der mit Hilfe der Linearisierung gewonnenen Approximation in Gestalt und Größe beträchtlich abweicht. Jedenfalls rechtfertigen diese Ergebnisse die bei der Formulierung des Modells geübte Zurückhaltung gegen vermeidbare Komplizierung.

Zur weiteren Charakterisierung der Parameter nach Abschluß des Versuchsplans sind in Tabelle 11 ihre Korrelationsmatrix (der Symmetrie wegen nur die untere Dreiecksmatrix) sowie deren Eigenwerte

Tabelle 11 Korrelationsmatrix, Eigenwerte und Eigenvektoren
der Matrix $\underline{R}$ nach Versuch 25101

Eigenwerte von <u>R</u>										
	S_1	S_2	E_1	E_2	h	3,9761	1,0171	6,363-3	3,622-4	4,979-5
S_1	1					0,4627	0,3814	0,3446	0,4040	0,5988
S_2	-0,7088	1				0,4150	-0,5666	0,0210	0,6054	-0,3776
E_1	0,9936	-0,7307	1			-0,4636	0,3765	-0,4067	0,3490	0,5967
E_2	-0,7203	0,9993	-0,7388	1		-0,4077	0,5771	-0,1213	0,5858	-0,3779
h	0,1062	0,1997	-0,0058	0,1681	1	-0,4852	-0,2421	0,8371	0,0723	-0,0002
Korrelationsmatrix						Modalmatrix von <u>R</u>				

und Modalmatrix angegeben. Wie erwartet, bestehen starke Korrelationen zwischen S_1 und E_1 sowie S_2 und E_2 und schwächere zwischen S_1 und S_2 , S_1 und E_2 , S_2 und E_1 sowie E_1 und E_2 (alle negativ); h ist dagegen mit den kinetischen Parametern nur schwach korreliert. Detailliertere Auskunft über den Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern, nämlich die Lage des zu $\underline{R}$ gehörenden Hyperellipsoids im Raum der Parameter (gemessen an ihren Streuungen), gibt die kanonische Analyse (Eigenwerte und Modalmatrix).

4.23 Alternative Reaktionsmodelle für die Hauptreaktion

Um die Annahmen über das Reaktionsmodell der Hauptreaktion zu testen, wurden die Versuche 9501 bis 25101 noch mit folgenden beiden Modellen ausgewertet:

$$1. \quad r = k \cdot c_p \cdot c_s$$

$$2. \quad r = k \cdot c_p / (K \cdot c_p + c_A) \quad (3.2-2a)$$

Die sich ergebenden Summen der Abweichungsquadrate für die drei Variablengruppen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12 Summen der Abweichungsquadrate bei verschiedenen Reaktionsmodellen für die Hauptreaktion

Variablengruppe u	1	2	3	$S(\hat{\underline{b}})/(m-p)$
n_u	24	12	300	
Standardmodell	5,97-2	1,3 2-2	3,14+3	1,08
Reaktion 2. Ordnung	5,31-2	7,74-3	1,19+4	3,52
Hyperbolisches Modell	1,33-1	9,63-3	1,76+3	0,80
Streuung $\sqrt{\sigma_{uu}}$	0,04	0,03	3,2	

Nach Gl. (3.4-17a) ist $S(\hat{\underline{b}})$ unter den in Abschnitt 3.4 genannten Bedingungen χ^2 -verteilt und daher

$$\frac{S(\hat{b}_1)/(m-p_1)}{S(\hat{b}_2)/(m-p_2)} \sim F(m-p_1, m-p_2)$$

wobei die Indizes verschiedene Reaktionsmodelle kennzeichnen. Im Vergleich mit dem Standardmodell errechnen sich unter Verwendung der auch der Parameterbewertung zugrunde gelegten Streuungen (letzte Zeile in Tabelle 12) die Werte $F = 3,4$ für das Modell zweiter Ordnung und $1,35$ für das hyperbolische Modell bei einer im Falle gleichwertiger Modelle zu erwartenden 95%-Grenze¹⁾ von $1,35$ [183]. Ein Einfluß von Sauerstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach diesen Ergebnissen zu verneinen, während eine Hemmung durch Acroleinadsorption nicht ausgeschlossen scheint.

Es muß hier aber noch einmal betont werden, daß diese Aussagen - ebenso wie die Validität des Kriteriums K und die Berechnung der Vertrauensbereiche - auf der Annahme unabhängiger, normalverteilter Fehler mit konstanter Varianz und dem Mittelwert Null beruhen. Tatsächlich enthalten aber die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten nicht nur die zufälligen Meßfehler, für welche diese Annahmen plausibel sind, sondern auch Fehler zwischen Versuchen infolge mangelhafter Reproduzierbarkeit der Katalysatoraktivität, infolge von Ungenauigkeit der Messung der Schüttschichtlänge, infolge Temperaturänderungen zwischen der Messung des Temperaturprofils mit und ohne Reaktion und infolge von Modellmängeln, welche insbesondere die Unabhängigkeit der Fehler zerstören. Diese zusätzlichen Fehleranteile kommen z.B. darin zum Ausdruck, daß der Schätzwert für die Temperaturstreuung $\sqrt{\sigma_{33}}$ von $0,68$ K aufgrund der beiden Vorversuche auf $3,2$ K am Ende des Versuchsplans anwächst. Wegen der beschriebenen Verletzung der Voraussetzungen ist die Signifikanzaussage aufgrund des F -Tests mit einiger Vorsicht zu betrachten.

1) Da das mit dem Standardmodell zu vergleichende sowohl besser als auch schlechter sein kann, ist dies ein zweiseitiger Test; der angegebene Signifikanzwert ist daher als obere 97,5%-Grenze tabelliert.

4.3 Nebenreaktionen

Die einzige Nebenreaktion, die im Reaktionsmodell Berücksichtigung gefunden hat, ist die katalytische Verbrennung von Acrolein, weil sie zum hauptsächlichsten Meßeffect, der Temperaturerhöhung, direkt beiträgt. Daneben kann Acrolein aber auch homogen verbrennen, und schließlich kann Propen, besonders in der postkatalytischen Zone, homogen verbrennen (s. Abschnitt 3.12).

4.31 Präkatalytische Reaktionen

Die rein homogene Oxidation von Propen liefert unter den hier angewandten Bedingungen nur Spuren von Reaktionsprodukten (besonders CO_2): Bei 764 K und 0,3566 Mol/h Durchsatz ca. 3% Propenumsatz (Versuch 16101, Tabelle 13b).

Um die Acroleinverbrennung zu studieren, wurde Acrolein mit Sauerstoff in Gegenwart von Stickstoff ohne Beimischung von Propen sowohl mit als auch ohne Kontaktfüllung umgesetzt. Das Acrolein wurde dem Zulauf mittels zweier Sättiger (s. Abschnitt 2.21) zudosiert. Einstellwerte und Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Man sieht, daß das zugeführte Acrolein bis zu 75% umgesetzt wird (Versuch 13101). Ein Vergleich von Versuch 13101 und Versuch 17101, die sich nur durch die An- bzw. Abwesenheit von Kontakt unterscheiden, zeigt, daß der weitaus größte Teil schon in der Vorreaktionszone verbrannt wird.

Eine quantitative Auswertung stößt auf Schwierigkeiten, da das Reaktionsmodell infolge der Laminarströmung zu komplex wird und außerdem die Temperatur in der Vorreaktionszone nicht bis zum Reaktoreingang gemessen werden konnte. Es wird daher dasjenige Reaktorvolumen, in dem bei einheitlicher Temperatur gleich der Wandtemperatur der beobachtete Umsatz erreicht wird, als fiktives Reaktionsvolumen V^* eingeführt.

Kennzeichnet man die Oxidation von Acrolein mit dem Index 2, so lautet die entsprechende Komponente von Gl. (3.3-8)

$$\frac{1}{a} \frac{d \xi_2}{dz} = r_2$$

(4.3-1)

Tabelle 13 Einstellwerte und Ablaufkonzentrationen für die Versuche zur Oxidation von Acrolein
a) Mit Katalysator

Molenbrüche im Zulauf: Propen		31ol	32ol	33ol	41ol	42ol	131ol	141ol
Sauerstoff		o	o	o	o	o	o	o
Acrolein		o,3o7o	o,3o39	o,3o38	o,3o34	o,3oo4	o,3oo5	o,3oo2
Stickstoff		o,123o	o,1318	o,1321	o,1332	o,1417	o,1413	o,1422
Gesamtdurchsatz Zulauf [Mol/h]		o,57o1	o,5643	o,5641	o,5634	o,5579	o,5581	o,5576
Molenbrüche im Ablauf: Propen		o,3441	o,331o	o,3276	o,08923	o,0896o	o,097o7	o,08768
Sauerstoff		o	o	o	o	o	o	o
Acrolein		o,1815	o,2oo6	o,1993	o,2125	o,1874	o,1o41	o,1387
Wasser		o,06o86	o,06461	o,06561	o,08896	o,07963	o,0318o	o,05392
Kohlenmonoxid		o,07oo8	o,06o97	o,05134	o,05398	o,053o9	o,07264	o,07492
Kohlendioxid		o,08767	o,08225	o,07897	o,04387	o,06739	o,1563	o,1129
Stickstoff		o,0547o	o,04912	o,04721	o,04852	o,05533	o,0972o	o,07677
Gesamtdurchsatz Ablauf [Mol/h]		o,5452	o,5425	o,5575	o,5522	o,5571	o,538o	o,5464
Schütttschichtlänge [mm]		o,3597	o,3443	o,3315	o,091o5	o,08972	o,1oo7	o,1oo3
Wandtemperatur [K].		32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
Umsatzgrad von Propen		761,46	763,26	762,34	7o9,11	719,52	768,47	746,79
Selektivität								
C-Bilanz [g-Atom C/h]		o,1269	o,13o9	o,1298	o,03565	o,0381o	o,04116	o,04166
Ablauf		o,1169	o,112o	o,1o71	o,03271	o,03245	o,03513	o,03526
Differenz		-o,01o1	-o,019o	-o,0228	-2,94-3	-5,68-3	-6,03-3	-6,4o-3
Differenz [%]		-8,2	-15,6	-19,2	-8,6	-16,1	-15,8	-16,6

Tabelle 13 Einstellwerte und Ablaufkonzentrationen für die Versuche zur Oxidation von Acrolein
b) Ohne Katalysator

Molenbrüche im Zulauf: Propen	17101	18101	19101	16101
Sauerstoff	0	0	0	0,2100
Acrolein	0,2987	0,3098	0,2987	0,3000
Stickstoff	0,1466	0,1148	0,1466	0
Gesamtdurchsatz Zulauf [Mol/h]	0,5547	0,5754	0,5547	0,4900
Molenbrüche im Ablauf: Propen	0,09391	0,09215	0,09580	0,3566
Sauerstoff	0	0	0	
Acrolein	0,1624	0,2112	0,2520	
Wasser	0,05361	0,06509	0,1120	0,0014
Kohlenmonoxid	0,06140	0,07933	0,05520	0,0136
Kohlendioxid	0,1151	0,06330	0,02200	0,0001
Stickstoff	0,06116	0,04021	0,02065	0,0139
Gesamtdurchsatz Ablauf [Mol/h]	0,5464	0,5409	0,5382	0,4899
Schüttlichtlänge [mm]	0,09534	0,09802	0,09874	0
Wandtemperatur [K]	0	0	0	763,75
Umsatzgrad von Propen	765,63	759,49	707,62	0,0289
Selektivität				
C-Bilanz [g-Atom C/h]				
Zulauf	0,04131	0,03175	0,04213	
Ablauf	0,03214	0,02929	0,03739	
Differenz	-9,18-3	-2,46-3	-4,75-3	
Differenz [%]	-25,0	-8,1	-11,9	

Nimmt man an, daß die Reaktion nach der ersten Ordnung bezüglich Acrolein verläuft, so gilt

$$\frac{1}{a} \frac{d \dot{\xi}_2}{dz} = k_2 (\dot{n}_{20} - \dot{\xi}_2) / \dot{V} \quad (4.3-2)$$

mit der Anfangsbedingung für die Homogenreaktion in der präkatalytischen Zone

$$z = 0 \quad \dot{\xi}_2 = 0$$

Den Wert $\dot{\xi}_2$ an der Stelle V^*/a , welcher die Anfangsbedingung für die anschließende katalytische Oxidation von Acrolein ist, erhält man daraus durch Integration:

$$\dot{\xi}_2(V^*/a) = \dot{n}_{20} (1 - e^{-k_2 V^*/\dot{V}}) \quad (4.3-3)$$

Die Berechnung der katalytischen Umsetzung erfolgt nach Gl. (4.3-2) (mit einem anderen Wert für die Geschwindigkeitskonstante) zusammen mit der Wärmebilanz numerisch. Eine Auswertung dieses erweiterten Reaktionsmodells sowie des analogen Modells zweiter Ordnung (je erster bezüglich Acrolein und Sauerstoff) mit dem Programm EVALUATE führt zu den in Tabelle 14 angegebenen Parameterwerten.

Tabelle 14 Parameterwerte für die homogene und katalytische Acroleinoxidation

	Homogenreaktion 1. Ordnung		2. Ordnung	
	homogen	katalytisch	homogen	katalytisch
S_2	1,03	8,89	28,71	15,00
E_2	23264	15345	55800	24153

Dabei haben die Parameter in der Spalte "homogen" folgende vom Üblichen abweichende Bedeutung:

$$k_2 V^* = \exp (S_2 - E_2/RT)$$

Die Parameterwerte für die katalytische Reaktion ergeben bei einer mittleren Temperatur von 730 K eine mehr als fünfmal größere Geschwindigkeitskonstante als die in Gegenwart von Propen bestimmten (s. Tabelle 10). Dies könnte ein Hinweis auf eine Reaktionshemmung der katalytischen Acroleinverbrennung durch Propen sein; jedoch konnte aus den in Abschnitt 4.22 diskutierten Versuchen keine Bestätigung dafür abgeleitet werden, weil der Einfluß der Nebenreaktion auf das Temperaturprofil zu gering ist.

4.32 Postkatalytische Reaktion

Ein Hinweis für das Auftreten einer postkatalytischen Reaktion ist darin zu sehen, daß die mit dem gewöhnlichen Reaktionsmodell berechneten CO- und CO₂-Konzentrationen am Reaktorausgang stets um einen Faktor von etwa 20 niedriger liegen als die gemessenen¹⁾.

Es wäre nun zu entscheiden, ob diese Produkte entsprechend dem Vorschlag von Keulks et al. [107], [108] durch eine oberflächen-initiierte Kettenreaktion aus Propen oder durch die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Homogenreaktion aus Acrolein entstehen.

Das Reaktionsmodell wurde analog zu Abschnitt 4.31 durch eine postkatalytische Reaktion erweitert. Wie im Anhang A.6 gezeigt wird, kann unter gewissen, notwendigerweise einschneidenden Voraussetzungen die Kettenreaktion von Propen auf eine Geschwindigkeitsgleichung je erster Ordnung bezüglich Propen und Sauerstoff oder zweiter Ordnung bezüglich Propen führen. Außerdem wurden noch die beiden zur Interpretation der homogenen, präkatalytischen Acroleinoxidation benutzten Geschwindigkeitsgleichungen geprüft. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse einer gemeinsamen Auswertung der Versuche 9501, 20101 und 22101 mit Hilfe dieser erweiterten Reaktionsmodelle zusammengefaßt.

1) Daß dies überhaupt möglich ist, ist ein Beweis für die Annahme, daß der größte Teil der Information über die Parameter im Temperaturprofil und nicht in den Konzentrationsmessungen enthalten ist.

Tabelle 15 Beschreibung der postkatalytischen Reaktion durch verschiedene Geschwindigkeitsgleichungen

Reaktionsordnung			S_2	E_2 [kcal/Mol]	SSQ_3 ¹⁾
Propen	Acrolein	Sauerstoff			
0	0	0	-	-	8,08-3
1	0	1	65,37	105	1,46-3
2	0	0	64,64	103	1,23-3
0	1	0	-9,25	8,24	9,62-4
0	1	1	13,82	31,2	4,76-4

Ein F-Test analog dem in Abschnitt 4.23 beschriebenen rechtfertigt die vier erweiterten Reaktionsmodelle gleichermaßen; eine Entscheidung zwischen den Modellen für die Homogenreaktion ist auf dieser Basis nicht möglich.

4.33 Diskussion

Die in den Abschnitten 4.22, 4.31 und 4.32 dargelegten Ergebnisse sind zum Vergleich in Tabelle 16 einheitlich als Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bezüglich Acrolein bei einer Temperatur von 725 K aufgeführt; dabei wurde für die präkatalytische Zone ein fiktives Reaktionsvolumen $V_1^* = 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, für die postkatalytische Zone $V_2^* = 0,24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ angenommen ²⁾.

-
- 1) SSQ_3 = Summe der Abweichungsquadrate der Konzentrationen y von CO und CO_2 .
 - 2) Je nach den Annahmen über den Temperaturverlauf errechnet man aus den Reaktorabmessungen $V_1^* = 2800 \dots 5000 \text{ mm}^3$ und $V_2^* = 25 \dots 400 \text{ mm}^3$.

Tabelle 16 Bildungsgeschwindigkeiten von $\text{CO} + \text{CO}_2$,
interpretiert als Reaktionen 1. Ordnung bezüglich
Acrolein
(Geschwindigkeitskonstanten bei 725 K in s^{-1})

heterogen	katalytisch	ohne Propen	0,171
	katalytisch	mit Propen	0,0337
homogen	präkatalytisch	ohne Propen	0,09
	postkatalytisch	mit Propen	1,325

Bei den Experimenten ohne Propen ist die Geschwindigkeitskonstante der katalytischen Acroleinverbrennung - unter Berücksichtigung der Porosität der Schüttung - mehr als viermal so groß wie die der Homogenreaktion; in Gegenwart von Propen sinkt die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion etwa auf die Größe der nichtkatalytischen. In Anbetracht der Unsicherheit in den Zahlenangaben erscheint es jedoch sehr spekulativ anzunehmen, daß durch Propen die katalytische Acroleinverbrennung weitgehend unterdrückt wird und nur eine homogene Reaktion im Lückenvolumen der Kontaktschüttung stattfindet.

Die Tatsache, daß sich die Geschwindigkeiten der Homogenreaktion vor und nach der Kontaktschicht um einen Faktor 15 unterscheiden, könnte auf einen Unterschied im Mechanismus hinweisen, etwa im Sinne der von Keulke et al. [107], [108] vorgeschlagenen Propenverbrennung (s. Abschnitt 3.12, 4.32 und A.6).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Leistungsfähigkeit statistischer Methoden für die Schätzung der Parameter einer komplexen Reaktion zu studieren, und zwar an einem Reaktor, dessen Zustand durch ein System nichtlinearer gewöhnlicher Differentialgleichungen beschrieben wird und der die Messung mehrerer Antworten, eine davon räumlich verteilt, erlaubt.

Das Vorgehen läßt sich in drei Abschnitte einteilen:

1. Schaffung einer geeigneten experimentellen Anordnung, Formulierung des Reaktormodells einschließlich der Transformationsbeziehungen zwischen Zustands- und Meßvariablen, sowie Postulierung des Reaktionsmodells aufgrund der Literatur.
2. Durchführung von Vorversuchen und anschließend, im Wechsel von Versuchsauswertung (Parameterschätzung), Parameterbewertung und Versuchsplanung, eines sequentiellen Versuchsplans.
3. Prüfung der dem Reaktormodell, dem Reaktionsmodell und den statistischen Verfahren zugrundeliegenden Annahmen im Lichte der Versuchsergebnisse.

Daneben und im Zusammenhang damit wurden Versuche zur Katalysatoralterung, zur Bedeutung homogener Nebenreaktionen sowie numerische Untersuchungen über sequentielle Versuchsplanung angestellt.

Die hier angewendeten Methoden erfordern zur numerischen Durchführung einen bedeutenden Programmieraufwand. Zudem sind die aufzuwendenden Rechenzeiten beachtlich: Auf der Rechenanlage CDC 3300 waren für jeden Versuch 30 - 60 min für die Parameterbewertung und Versuchsplanung und 60 - 120 min für die Versuchsauswertung nötig. Die Rechenzeit für die Parameterermittlung läßt sich allerdings durch Einsatz effektiverer Optimiermethoden wie der Quasilinearisierung [179] deutlich reduzieren, worauf hier jedoch zugunsten größerer Flexibilität bei der Auswahl von Modellen und Regressionsparametern verzichtet wurde.

Der Nutzen der Versuchsplanung bei einem Problem, das durch eine große Zahl von Meßwerten pro Versuch (hier: axiales Temperaturprofil) charakterisiert ist, besteht wesentlich darin, den für die Placierung von Versuchen interessanten Bereich im Raum der Einstellvariablen zu erkennen; innerhalb dieses Bereichs ist der Vorzug sequentiell geplanter Versuche vor z.B. faktoriell oder zufallsmäßig geplanten gering, jedenfalls wenn die Zahl der Versuche nicht klein ist.

Die beiden Parameter der Hauptreaktion wie auch der Wärmeübergangsparameter konnten mit akzeptabler Sicherheit ermittelt werden. Hingegen erwiesen sich die Parameter der einzigen im Reaktionsmodell berücksichtigten Nebenreaktion trotz aufwendiger Versuchsplanung als recht ungenau. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß der größte Teil der Information in Form des Temperaturprofils, beschrieben durch die Wärmebilanz, anfällt. Eine Verbesserung ist nur durch mehr Konzentrationsmessungen im Verhältnis zur Zahl der Temperaturmessungen zu erwarten. Dies kann erreicht werden,

- a) wenn im polytropen Integralreaktor neben dem Temperaturprofil auch Konzentrationsprofile gemessen werden können,
- b) wenn der Integralreaktor isotherm betrieben werden kann,
- c) wenn in einem gradientenlosen Reaktor gemessen werden kann.

Bei Anwendung der Verfahren b) und c) fällt pro Versuch nur eine Messung an (wenn auch von mehreren Antworten), weshalb dann die Zahl der Versuche erhöht werden müßte. Dabei wird in der Regel der Rechenaufwand nicht prohibitiv, wenn die Materialbilanzen als geschlossen lösbare Differentialgleichungen oder als nicht-lineare algebraische Gleichungen auftreten. Da in den Fällen b) und c) die Messungen unabhängig voneinander geplant werden können, dürfte sich auch die Überlegenheit der sequentiellen Versuchsplanung verstärken. Leider scheiden diese beiden Möglichkeiten aus den in Abschnitt 2.1 dargelegten Gründen aus, so daß eine durchgreifende Genauigkeitssteigerung nur von der Entwicklung einer Versuchstechnik zur Messung von Konzentrationsprofilen zu erhoffen ist.

Die hier beschriebenen und angewendeten Methoden zur Versuchsplanung, Parameterschätzung und -bewertung setzen voraus, daß

die auftretenden Fehler unabhängig normalverteilt mit dem Mittelwert null sind. Es zeigte sich jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Dafür kommen drei Ursachen in Frage:

1. Meßgrößen, deren Fehler nicht im statistischen Modell berücksichtigt sind, nämlich Durchsatz, Wandtemperatur, Schütt-schichtlänge und - am wichtigsten, wie Versuche in der gleichen Apparatur mit anderem Kontakt gezeigt haben [180] - schlecht reproduzierbare Katalysatoraktivität.
2. Schwächen des Reaktormodells; zwar konnte selbst ein Versuch mit mehr als 45 K Temperaturerhöhung mit ausgezeichnetem Erfolg beschrieben werden, doch könnte der Einfluß von Einstellvariablen ungenügend berücksichtigt sein, z.B. durch die Annahme, die Wärmedurchgangszahl sei unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.
3. Mängel des Reaktionsmodells. Die literaturbekannte Kinetik der Hauptreaktion (erste Ordnung für Propen, nullte für Sauerstoff) wurde zwar bestätigt, jedoch liegt, entgegen der ursprünglichen Annahme, wahrscheinlich eine - in der Literatur umstrittene - Hemmung durch Acrolein vor. Auch die Nebenreaktionen erwiesen sich durch das Auftreten homogener Reaktionen als komplexer als im Reaktionsmodell berücksichtigt; leider lassen die gewonnenen Versuchsergebnisse keine klaren Aussagen über deren Kinetik zu.

Diese Einflüsse zerstören die vorausgesetzten Eigenschaften der Fehler, so daß der Versuchsplan nicht optimal ist, die Parameterschätzwerte nicht die Eigenschaften von ML-Schätzwerten haben und die Vertrauensbereiche eher qualitativ zu verstehen sind. Die vorstehend gemachten allgemeinen Aussagen über Aufwand und Nutzen der statistischen Methoden bleiben jedoch gültig, sie werden auch von Untersuchungen mit simulierten Versuchsplänen, bei denen die Annahmen der Theorie zutreffen, gestützt [181].

Vor einer Weiterführung des Versuchsplans sollten die erkannten experimentellen Unzulänglichkeiten, besonders bezüglich Kataly-

satorstabilität, Wandtemperaturmessung und Messung der Schütt-schichtlänge, behoben werden. Sodann wäre das Reaktionsmodell durch Berücksichtigung der Acroleinhemmung der Hauptreaktion und Hinzufügung einer zweiten, im Totraum nach der Kontaktschicht ablaufenden Nebenreaktion zu erweitern. Falls durch diese Verbesserungen die systematischen Fehler nicht genügend reduziert werden, müßten die schwachen Stellen des Reaktormodells lokalisiert und behoben werden.

Eine darüber hinausgehende, grundsätzliche Verbesserung ist, wie oben begründet, nur durch Einbeziehung von Messungen möglichst vieler Konzentrationsprofile zu erreichen.

A n h a n g

A.1 Differentialreaktor

Differentialreaktor werde ein Rohrreaktor dann genannt, wenn die Änderungen des Zustandsvektors innerhalb des Reaktors in einer Weise beschränkt sind, die von der Meßgenauigkeit abhängt. Um zu konkreten Aussagen zu gelangen, sei der Fall einer einfachen Reaktion in einem Pfropfenströmungsreaktor ohne Volumenänderung betrachtet. Dann gilt für c , die Konzentration der Komponente, die mit der Geschwindigkeit r' umgesetzt wird, nach (3.3-6)

$$u \frac{dc}{dz} = r' \quad (A.1-1)$$

$$\int_{c_0}^{c_L} \frac{dc}{r'} = \tau \quad \text{mit } \tau = L/u \quad (A.1-2)$$

Nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung ist (bei stetigem $r'(z)$)

$$\tau = \int_{c_0}^{c_L} \frac{dc}{r'} = (c_L - c_0)/\bar{r}'(\xi) \quad 0 \leq \xi \leq L$$

Dieser Wert

$$\bar{r}' = r'(\xi) = (c_L - c_0)/\tau \quad (A.1-3)$$

ist das Ergebnis einer Messung im Differentialreaktor; damit ihm sinnvoll Temperatur und Konzentration in der Form $\bar{r}'(\bar{T}, \bar{c})$ zugeordnet werden können, muß die Messung die im folgenden abgeleiteten Bedingungen erfüllen:

Ist δc ein Maß für den Fehler, der bei der Messung von $(c_L - c_0)$ gemacht wird, so ist der Fehler in $\bar{r}'$

$$\delta \bar{r}' = \frac{\delta c}{\tau} \quad (A.1-4)$$

Die unbekannte Koordinate ζ wird durch einen nominellen Wert z_0 ersetzt (z.B. $z_0 = 0$); zwischen z_0 und einer beliebigen Stelle z treten Konzentrations- und Temperaturdifferenzen Δc und ΔT auf, die klein genug für eine Linearisierung von r' sein mögen.

Es werde nun gefordert, daß der Fehler, der durch die Ersetzung von ζ durch z_0 entsteht, auch im ungünstigsten Fall den Fehler $|\delta \bar{r}'|$ nicht überschreiten soll:

$$\max \left| \frac{\partial r'}{\partial c} \Delta c \right| \leq |\delta \bar{r}'| \quad (\text{A.1-5a})$$

$$\max \left| \frac{\partial r'}{\partial T} \Delta T \right| \leq |\delta \bar{r}'| \quad (\text{A.1-5b})$$

Ändern sich c und T monoton mit z (und axial stärker als radial), so gilt weiter

$$\left| \frac{\partial r'}{\partial c} (c_L - c_0) \right| \leq |\delta c| / \tau \quad (\text{A.1-6a})$$

$$\left| \frac{\partial r'}{\partial T} (T_L - T_0) \right| \leq |\delta c| / \tau \quad (\text{A.1-6b})$$

τ muß also so gewählt werden, daß diese beiden Kriterien erfüllt sind.

Setzt man weiter voraus, daß mit genügender Genauigkeit

$$c_L - c_0 = L \, dc/dz \quad \text{und} \quad T_L - T_0 = L \, dT/dz$$

so erhält man aus (A.1-6) mit der Materialbilanz (A.1-1) und der Enthalpiebilanz für den adiabatischen Fall¹⁾ (vereinfachte Gl. (3.3-13))

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\Delta H_R}{u_p c_p} \quad (\text{A.1-7})$$

folgende Bedingungen:

1) Dieser Fall tritt dann auf, wenn Gaseintrittstemperatur und Wandtemperatur übereinstimmen.

$$\tau^2 \leq \left| \frac{\delta c}{\bar{r} \partial r' / \partial c} \right| \quad (\text{A.1-8a})$$

$$\tau^2 \leq \left| \frac{\delta c}{\frac{\Delta H_R}{\rho c_p} \bar{r}' \partial r' / \partial T} \right| \quad (\text{A.1-8b})$$

Es sei nun der Einfachheit halber angenommen

$$|r'| = k_0 \exp (-E/RT) c \quad (\text{A.1-9})$$

Die Bedingungen (A.1-8) gehen dann über in

$$\tau^2 \leq \left| \frac{c}{(\bar{r}')^2} \delta c \right| \quad (\text{A.1-10a})$$

$$\tau^2 \leq \left| \frac{c^+}{(\bar{r}')^2} \delta c \right| \quad (\text{A.1-10b})$$

mit

$$c^+ = \frac{c_p R T^2}{\Delta H_R E}$$

Die unter diesen Bedingungen mögliche Genauigkeit von $\bar{r}'$ läßt sich angeben, wenn man τ mittels (A.1-3) eliminiert:

$$\sqrt{\left| \frac{\delta c}{c(z_0)} \right|} \leq \left| \frac{\delta c}{c_L - c_0} \right| = \left| \frac{\delta \bar{r}'}{\bar{r}'} \right| \quad (\text{A.1-11a})$$

$$\sqrt{\left| \frac{\delta c}{c^+} \right|} \leq \left| \frac{\delta c}{c_L - c_0} \right| = \left| \frac{\delta \bar{r}'}{\bar{r}'} \right| \quad (\text{A.1-11b})$$

Mit den Daten

$$\delta c = 8 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$$

$$c = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$\rho = 16 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$c_p = 31,4 \text{ J/Mol K} = 7,5 \text{ cal/Mol K}$$

$$T = 775 \text{ K}$$

$$\Delta H_R = - 369,2 \text{ kJ/Mol} = - 88,2 \text{ kcal/Mol}$$

$$E = 83,72 \text{ kJ/Mol} = 20 \text{ kcal/Mol}$$

erhält man bei Beschränkung durch

$$(A.1-10a) \quad |\delta \bar{r}' / \bar{r}'| = 22,36 \%$$

$$(A.1-10b) \quad |\delta \bar{r}' / \bar{r}'| = 99,30 \%$$

Man entnimmt diesen Zahlen erstens, daß bei stark exothermen Reaktionen die adiabatische Temperatursteigerung die Grenze zwischen Differential- und Integralreaktor setzt, nicht die Konzentrationsänderungen; zweitens, daß bei der hier untersuchten Reaktion mit einem Differentialreaktor keine brauchbaren Meßwerte der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden können.

A.2 Temperaturverteilung in der Rohrwand

Es wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Der Einfluß des eigentlichen Reaktionsrohres wird wegen der geringen Wandstärke von 0,2 mm gegenüber dem Kupfermantel vernachlässigt.
2. Der Kupfermantel ($\lambda_{Cu} = 250 \text{ kcal/m h } ^\circ\text{C}$) geht mit den in Abb. 29 angegebenen Abmessungen (tatsächliche Abmessungen gestrichelt) in die Rechnung ein; das weggelassene Stück des äußeren Rohres befindet sich an dem Ende, an welchem die Über-temperaturen nur gering sind, die übrigen Änderungen sind zur Anpassung an das Diskretisierungsgitter nötig.
3. Die Innenwand wird durch Wärmeübergang ($\alpha = 100 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$, s. Abschnitt 4.3) geheizt, wobei auf der Reaktorseite (Schüttung) ein gemessenes Temperaturprofil (s. Abb. 32) angenommen wird; die Außenwand steht im Kontakt mit dem Keramikrohr

(Wandstärke abzüglich Gewinderille $s = 4$ mm, Wärmeleitfähigkeit nach Werksangabe $\lambda_K = 2,0$ kcal/m h grd), das außen auf konstanter Temperatur $T = 0$ gehalten wird, wobei der Wärmedurchgang Q vereinfacht beschrieben wird durch

$$Q = 2\pi r_a T(r_a) \lambda_K / s$$

Alle übrigen Oberflächen werden als adiabatisch angesehen, da sie nur von ruhendem Gas berührt werden.

Die stationäre Wärmeleitung ohne Quellen wird durch die Laplace'sche Differentialgleichung

$$\nabla^2 T = 0 \quad (\text{A.2-1})$$

in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{A.2-2})$$

beschrieben. Unter den getroffenen Voraussetzungen erhält man

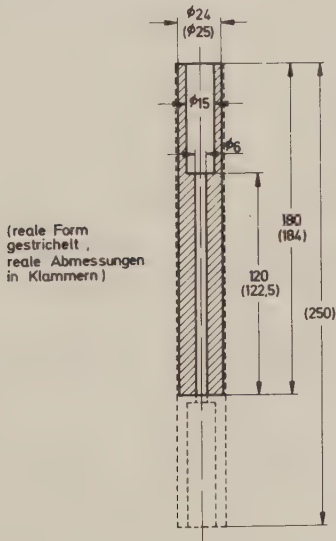


Abb. 29 Vereinfachte und wahre Gestalt des Kupfermantels

dafür die folgenden Randbedingungen

$$\begin{array}{lll}
 r_2 \leq r \leq r_3 & z = L_1 & \left. \begin{array}{l} z = L_1 \\ z = 0 \\ z = L \end{array} \right\} \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \\
 r_1 \leq r \leq r_2 & z = 0 & \\
 r_1 \leq r \leq r_3 & z = L & \\
 r = r_2 & L_1 \leq z < 0 & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\
 r = r_1 & 0 \leq z \leq L & \lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T - T_R) \\
 r = r_3 & L_1 \leq z \leq L & \lambda_{Cu} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\lambda_K}{s} (T_o - T); \quad T_o = 0
 \end{array}$$

Diese elliptische partielle Differentialgleichung mit Randbedingungen dritter Art kann in bekannter Weise [163] durch Diskretisierung mittels zentraler Differenzenquotienten gelöst werden. Bei Indizierung entsprechend Abb. 30 erhält

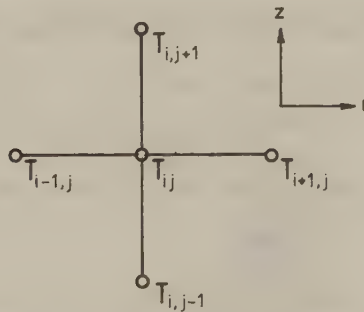


Abb. 30 Indizierung der Gitterpunkte bei der Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung

man aus (A.2-2) mit den Näherungen (δr , δz Gitterabstand in r -, z -Richtung)

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = (T_{i+1,j} - 2 T_{ij} + T_{i-1,j}) / \delta r^2 \quad (\text{A.2-3a})$$

$$\partial T / \partial r = (T_{i+1,j} - T_{i-1,j}) / (2\delta r) \quad (\text{A.2-3b})$$

$$\partial^2 T / \partial z^2 = (T_{i,j+1} - 2 T_{i,j} + T_{i,j-1}) / \delta z^2 \quad (\text{A.2-3c})$$

und den Abkürzungen

$$h = (\delta r / \delta z)^2 \quad \text{und} \quad a_1 = 1/2 \frac{\delta r}{r_1}$$

die Gleichung

$$2(1+h) T_{ij} = T_{i-1,j} (1-a_1) + T_{i+1,j} (1+a_1) + h (T_{i,j+1} + T_{i,j-1}) \quad (\text{A})$$

$$\begin{aligned} \text{für} \quad i &= m_1 + 1, \dots, m-1; & j &= 2, \dots, n-1 \\ i &= m_1; & j &= n_1; \\ i &= 2, \dots, m_1-1; & j &= n_1+1, \dots, n-1 \end{aligned}$$

Durch Anwendung der Diskretisierungsformeln (A.2-3b) und

$$\partial T / \partial z = (T_{i,j-1} - T_{i,j+1}) / (2\delta z)$$

auf die Randbedingungen und Eliminierung außerhalb des (beschränkten abgeschlossenen) Integrationsgebiets liegender T-Werte erhält man die weiteren Gleichungen

$$2(1+h) T_{ij} = (1+a_1) T_{i+1,j} + (1-a_1) T_{i-1,j} + 2h T_{i,j+1} \quad (\text{B})$$

$$\begin{aligned} \text{für} \quad i &= m_1+1, \dots, m-1; & j &= 1 \\ i &= 2, \dots, m_1-1; & j &= n_1 \\ i &= 2, \dots, m-1; & j &= n \end{aligned}$$

$$2(1+h) T_{ij} = (1+a_1) T_{i+1,j} + (1-a_1) T_{i-1,j} + h (T_{i,j-1} + T_{i,j+1}) \quad (\text{C})$$

$$\text{für} \quad i = m_1; \quad j = 2, \dots, n_1-1$$

$$(1+h) T_{ij} = T_{i+1,j} + h T_{i,j+1} \quad (\text{D})$$

$$\text{für} \quad i = m_1; \quad j = 1;$$

$$(1+h+(1-a_1)c_1)T_{ij} = T_{i+1,j} + (1-a_1)c_1T_{R,j} + \frac{h}{2}(T_{i,j+1} + T_{i,j-1}) \quad (E)$$

$$\text{für } i = 1; j = n_1+1, \dots, n-1$$

$$(1+h+(1-a_1)c_1)T_{ij} = T_{i+1,j} + (1-a_1)c_1T_{R,j} + hT_{i,j_1} \quad (F)$$

$$\text{für } i = 1; j = n_1; j_1 = n_1+1$$

$$i = 1; j = n; j_1 = n-1$$

$$(1+h+(1+a_1)c_1)T_{ij} = T_{i-1,j} + \frac{h}{2}(T_{i,j+1} + T_{i,j-1}) \quad (G)$$

$$\text{für } i = m; j = 2, \dots, n-1$$

$$(1+h+(1+a_1)c_1)T_{ij} = T_{i-1,j} + hT_{i,j_1} \quad (H)$$

$$\text{für } i = m; j = 1; j_1 = 2$$

$$i = m; j = n; j_1 = n-1$$

mit den Konstanten

$$c_1 = \alpha \delta r / \lambda_{Cu} \quad c_m = \frac{\lambda_K \delta r}{s \lambda_{Cu}}$$

Die Gitterpunkte, für welche diese Gleichungen gelten, sind noch einmal in Abb. 31 dargestellt.

Das so erhaltene Gleichungssystem wird vorteilhaft durch sukzessive Überrelaxation gelöst. Unter gewissen Bedingungen erhält man für den optimalen Überrelaxationsfaktor (im Sinne maximaler mittlerer Konvergenzgeschwindigkeit [164])

$$\omega = \frac{2}{1 - \sqrt{1 - \rho}} \quad (A.2-4)$$

Den Spektralradius der Matrix der Gauß-Seidel-Iteration, ρ , findet man näherungsweise nach [163]

$$\rho \approx \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\|d_m\|}{\|d_{m-1}\|} \quad (A.2-5)$$

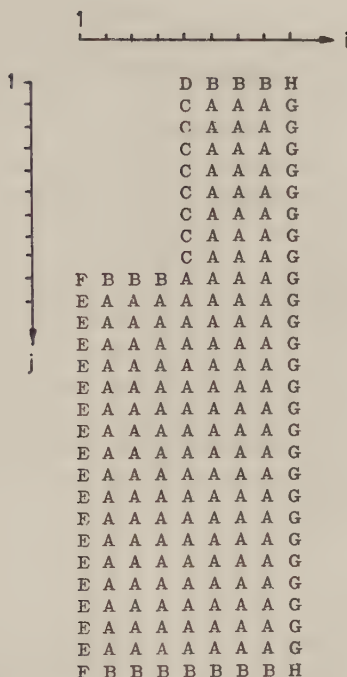


Abb. 31 Gitterpunkte zur Lösung der partiellen Differentialgleichung
(Die Buchstaben bezeichnen die Differenzengleichung für den betreffenden Punkt)

worin $\underline{d}_m = \underline{x}_m - \underline{x}_{m-1}$ und $\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_m$ die aufeinander folgenden Lösungen nach Gauß-Seidel sind; $\|\cdot\|$ ist irgendeine Vektornorm.

Man findet in diesem Fall für $m = 9, n = 37$

$$\rho \doteq \|\underline{d}_{190}\| / \|\underline{d}_{189}\| = 0,9994408$$

und damit

$$\omega \doteq 1,9538$$

Konvergenz (auf drei Ziffern) erfolgte mit $\omega = 1,96$ nach etwa 160 Iterationen. Die berechnete Temperaturverteilung ist in Abb. 32 dargestellt.

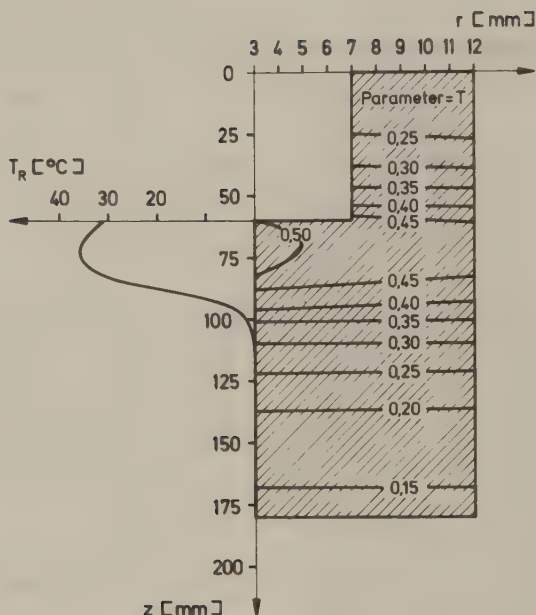


Abb. 32 Temperaturverteilung im Kupfermantel

Rechnet man die Wandtemperatur unter Vernachlässigung der axialen Wärmeleitung aus den Gleichungen

$$Q = \alpha 2\pi r_i L (T_R - T(r_i)) = \frac{\lambda_{Cu}}{\ln(r_a/r_i)} 2\pi L (T(r_a) - T(r_i))$$

$$= (\lambda_K/s) 2\pi r_a L T(r_a)$$

aus, so erhält man für

$$T(r_i)/T_R = 0,004913$$

als maximale Wandübertemperatur, also 1,5° gegenüber 0,5° unter Berücksichtigung der axialen Leitung.

Im Hinblick auf die maximale Übertemperatur der Schüttung von ca. 30 °C und auf die zeitliche Schwankung von etwa 3 °C ist die maximale Übertemperatur der Reaktorwand von 0,5° zu vernachlässigen, obwohl sie das Siebenfache der Empfindlichkeit der Temperaturmessung ausmacht (Ablesegenauigkeit ca. 0,2 mm $\hat{=}$ 3 μ V $\hat{=}$ 0,07°).

A.3 Reaktormodelle

A.3.1 Vereinfachtes quasi-homogenes zweidimensionales Reaktormodell

Hier soll anhand einer numerischen Berechnung entschieden werden, ob ein ein- oder zweidimensionales Reaktormodell notwendig ist. Dazu wird ein zweidimensionales Modell unter folgenden vereinfachenden Annahmen betrachtet:

1. Stationarität: Alle Ableitungen nach der Zeit verschwinden.
2. Quasi-Homogenität: Das zweiphasige System wird als anisotropes Kontinuum mit gegebenen effektiven Parametern behandelt;
das impliziert
 - a) es tritt keine Hemmung durch Transportvorgänge zwischen den Phasen oder in der stationären Phase auf;
 - b) die Porosität der Schüttung ist konstant.
3. Axialsymmetrie: Bei Darstellung in Zylinderkoordinaten verschwinden alle Ableitungen nach dem Polarwinkel.
4. Axiale Dispersion von Stoff und Wärme werden gegenüber dem Transport durch Konvektion vernachlässigt.
5. Die radiale Diffusion (allgemeiner: Dispersion) der einzelnen Komponenten erfolgt unabhängig voneinander; die Matrix der radialen Diffusionskoeffizienten D_1 ist daher eine Diagonalmatrix.
6. Stoffwerte und Transportparameter werden als konstant angesehen.
7. Keine viskose Dissipation von Energie.

Unter diesen Voraussetzungen nehmen die Bilanzgleichungen folgende Form einer parabolischen Differentialgleichung an:

$$\frac{\partial Y}{\partial z} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial Y}{\partial r} + \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \right) + f(Y) \quad (\text{A.3-1a})$$

mit den Randbedingungen

$$r = r_1 \quad \frac{\partial Y}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.3-1b})$$

$$r = r_a \quad \frac{\partial Y}{\partial r} = \left[-\frac{h_w}{\lambda} (T - T_k), 0, 0, \dots \right]^T \quad (\text{A.3-1c})$$

und der Anfangsbedingung

$$z = 0 \quad \chi(r, 0) = \chi_0 \quad (\text{A.3-1d})$$

Hierbei gelten die Bezeichnungen

$$\underline{\chi} = \begin{bmatrix} T \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \underline{D} = \begin{bmatrix} \lambda_{\text{eff}}/u\rho c_p & 0 & 0 & \dots \\ 0 & D_1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & D_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

$$\underline{f} = \begin{bmatrix} -\sum \Delta H_j r_j / u\rho c_p \\ \sum v_{1j} r_j / u \\ \sum v_{2j} r_j / u \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Erfolgt die radiale Dispersion überwiegend nach dem Wirbel-diffusionsmechanismus, so gilt (wenigstens näherungsweise) $D_1 = D_2 = \dots$ [165]. In diesem Fall läßt sich die Zahl der Materialbilanzen reduzieren (Mindestzahl = Rang von $\underline{N}$); davon wurde bei der Programmierung jedoch kein Gebrauch gemacht.

Dieses parabolische Problem (A.3-1) kann durch Diskretisierung mit Hilfe kubischer Splineinterpolation von χ in radialer Richtung in ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem mit z als der unabhängigen Variablen übergeführt werden.

A.32 Spline-Interpolation

Im Intervall $[x_1, x_m]$ seien an den Stützstellen x_i Funktionswerte y_i vorgegeben; an den Intervallenden x_1, x_m seien außerdem Randbedingungen

$$y'_1 = c_1 \quad \text{und} \quad y'_m = c_m$$

verlangt. Eine Spline-Funktion n-ten Grades (üblicherweise $n = 3$; "kubische Splines") ist eine Interpolationsfunktion, die in allen Teilintervallen $[x_i, x_{i+1}]$ ein Polynom n-ten Grades ist und an den Stützstellen bis zur $(n-1)$ -ten Ableitung stetig ist. Dies führt auf ein Gleichungssystem für y'

$$y'_1 = c_1 \quad (\text{A.3-2a})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta x_{k-1}} y'_{k-1} + 2 \left(\frac{1}{\Delta x_{k-1}} + \frac{1}{\Delta x_k} \right) y'_k + \frac{1}{\Delta x_k} y'_{k+1} \\ = \frac{3}{\Delta x_{k-1}} \frac{\Delta y_{k-1}}{\Delta x_{k-1}} + \frac{3}{\Delta x_k} \frac{\Delta y_k}{\Delta x_k} \end{aligned} \quad (\text{A.3-2b})$$

($k = 2, \dots, m-1$)

$$y'_m = c_m \quad (\text{A.3-2c})$$

und die Beziehungen für y''

$$y''_k = \frac{2}{\Delta x_k} \left(3 \frac{\Delta y_k}{\Delta x_k} - 2 y'_k - y'_{k+1} \right) \quad (k = 1, \dots, m-1) \quad (\text{A.3-3a})$$

$$y''_m = \frac{2}{\Delta x_{m-1}} \left(-3 \frac{\Delta y_{m-1}}{\Delta x_{m-1}} + y'_{m-1} + 2 y'_m \right) \quad (\text{A.3-3b})$$

Ein FORTRAN-Programm, in dem dieser Algorithmus realisiert ist, findet sich in [166].

A.33 Lösung der Reaktorgleichungen

Mit den Beziehungen (A.3-2) und (A.3-3) lassen sich die radialen Ableitungen in (A.3-1) approximieren. Man erhält so für jede der r Bilanzgleichungen in der Vektorgleichung (A.3-1) m gekoppelte gewöhnliche Differentialgleichungen

$$\frac{d}{dz} y(r_j, z) = D g(r_j, z) + f(y(r_j, z)) \quad (\text{A.3-4})$$

$$u = 1, \dots, r$$

$$j = 1, \dots, m$$

Das System von $m \cdot r$ Gleichungen erweist sich als steif, so daß zur Integration die in [146] enthaltene Methode geeignet ist.

Es zeigt sich, daß in radialer Richtung die Konzentrationsprofile sehr flach sind und daß das Temperaturprofil parabolisch ist (s. Abb. 33). Es liegt daher nahe, ein vereinfachtes Modell auf der Annahme über den Querschnitt konstanter Konzentrationen und radial parabolisch verteilter Temperatur aufzubauen, das im folgenden beschriebene "quasi-eindimensionale Modell".

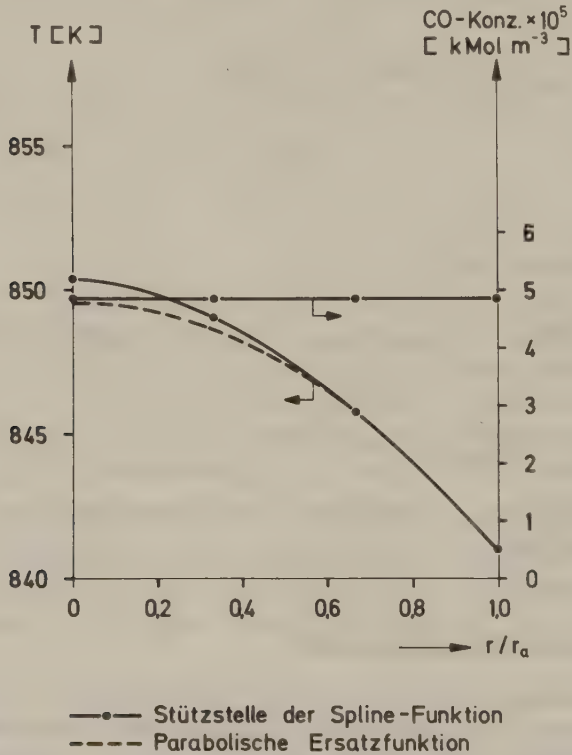


Abb. 33 Radiale Profile von Temperatur und CO-Konzentration

A.34 Das quasi-eindimensionale Modell

Infolge dieser Annahmen reduzieren sich die Materialbilanzen auf das Pfropfenströmungsmodell, s. Abschnitt 3.31. Die Wärmebilanz erfordert jedoch eine genauere Betrachtung.

Legt man der parabolischen Ersatzfunktion für den radialen Temperaturverlauf die Randbedingungen (A.3-1b) und (A.3-1c) auf, so läßt sie sich in der Form

$$T(r, z) = T_k(z) + \frac{2/Bi + 1 - (r')^2}{2/Bi + 1 - (r_o')^2} (T(r_o, z) - T_k(z)) \quad (A.3-5)$$

darstellen; darin ist r_o eine beliebige Stützstelle und r' die normierte radiale Koordinate, $0 \leq r' \leq 1$.

Mit (A.3-5) wird aus (A.3-1) die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{d}{dz} T(r_o, z) = - \frac{2h}{u \rho c_p r_a} (T(r_o, z) - T_k(z)) + f_1(T(r_o, z), \dots) \quad (A.3-6)$$

mit der modifizierten Wärmeübergangszahl

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_w} + \frac{(1 - (r_o')^2) r_a / 2}{\lambda} \quad (A.3-7)$$

Über r_o wird am einfachsten so verfügt, daß

$$T(r_o) = 2 \int_0^1 T(r) r' dr' \quad (A.3-8)$$

mit dem Ergebnis

$$r_o' = \sqrt{1/2} \approx 0,707 \quad (A.3-9)$$

Diese Vorschrift ist aber recht willkürlich, wenn durch die Wahl von r_o' eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen der Ersatzfunktion (A.3-5) und dem tatsächlichen radialen Temperaturverlauf erreicht werden soll. Als optimale Werte in diesem Sinn geben Nagel und Adler [167] an

$$r_o' = 0,65 \quad \text{für} \quad Bi = 0$$

bis

$$r_o' = 0,50 \quad \text{für} \quad Bi = \infty$$

(A.3-10)

Die in [167] enthaltene Tabelle läßt sich mit einem Maximalfehler von 0,0017 approximieren durch

$$r_o' = 0,5 + 0,5538/(Bi + 3,6551)$$

(A.3-11)

Diese Stützstellen sind für die Lösung der Differentialgleichung in T optimal; für die Gleichungen in den Konzentrationen wäre jedoch eine Stützstelle r_1 zu fordern, die gewährleistet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit an dieser Stelle gleich ihrem integralen Mittelwert über den Rohrquerschnitt ist, für eine einfache Reaktion also

$$\exp(-A/T(r_1)) = 2 \int_0^1 \exp(-A/T(r)) r' dr' \quad (A.3-12)$$

Darin ist $A = E/R$; für $T(r)$ gilt der Ansatz

$$T(r) = c_1 - c_2(r')^2 \quad (A.3-5a)$$

dessen Parameter durch Vergleich mit (A.3-5) folgen:

$$c_1 = T_k + \frac{2/Bi + 1}{2/Bi + 1 - (r_o')^2} (T(r_o) - T_k) \quad (A.3-5b)$$

$$c_2 = \frac{T(r_o) - T_k}{2/Bi + 1 - (r_o')^2} \quad (A.3-5c)$$

Mit der Approximation

$$\frac{A}{c_1 - c_2(r')^2} \doteq \frac{A}{c_1} \left(1 + \frac{c_2}{c_1} (r')^2\right) \quad (A.3-13)$$

$$\text{relativer Fehler} = \frac{c_2}{c_1} (r')^2$$

und mit der Abkürzung

$$a = A \cdot c_2 / c_1^2 \quad (\text{A.3-14})$$

folgt aus (A.3-12)

$$\exp(-a(r_1')^2) = 2 \int_0^1 \exp(-a(r')^2) r' dr' \quad (\text{A.3-15})$$

Das Integral läßt sich auswerten mit der Substitution $x = (r')^2$:

$$\exp(-a(r_1')^2) = \frac{1}{a} (1 - \exp(-a)) \quad (\text{A.3-16})$$

Es sei angenommen:

$Bi = 1$; dazu nach (A.3-11) $r_0' = 0,62$

$T_k = 750 \text{ K}$

$T(r_0) = 760 \text{ K}$

$E = 83,72 \text{ kJ}$ (20 kcal, Literaturwert [63])

Damit erhält man

$c_1 = 761,4696$; $c_2 = 3,8232$; $a = 0,0664$

Der relative Fehler in (A.3-13) wird bei $r' = 1$ nur $2,5 \cdot 10^{-5}$!

Aus (A.3-16) berechnet man damit

$$r_1' = 0,705$$

Weiter findet man

$$r_1' = 0,707 \quad \text{für} \quad Bi = 0$$

bis

$$r_1' = 0,700 \quad \text{für} \quad Bi = \infty$$

Die Frage der Stützstellenwahl hat ihre Bedeutung nicht nur für die Interpretation des bei der Versuchsauswertung bestimmten Parameters h , sondern auch für die Berechnung der axialen Temperatur $T(0)$ aus der mittleren $T(r_0)$; dafür wurde der Wert $r_0' = 0,62$ zugrundegelegt.

Gl. (A.3-16) läßt sich mit einem Fehler $< 5 \cdot 10^{-3}$ in folgender Weise approximieren:

$$0 \leq a < 4 \quad r_1' = 0,7071 - 0,0298 \cdot a \quad (\text{A.3-17a})$$

$$4 \leq a < \infty \quad r_1' = \sqrt{\frac{\ln a}{a}} \quad (\text{A.3-17b})$$

Der Fehler übersteigt 10^{-3} nur im Intervall $3 \leq a \leq 5$.

A.4 Lösung eines Randwertproblems mit Mehrstellenformeln

Gesucht ist die Lösung der Differentialgleichung

$$y'' = \omega_1^2 (y - x) \quad (\text{A.4-1a})$$

unter den Randbedingungen

$$y'(0) = \omega_2 (y_0 - x_0) \quad (\text{A.4-1b})$$

$$y(L) = x(L) \quad (\text{A.4-1c})$$

Daß eine Lösung existiert, ist wohlbekannt [168].

Da $x(z)$ nicht formelmäßig gegeben ist, sondern die nur numerisch erhältliche Lösung einer anderen Differentialgleichung ist, kann auch dieses Problem nur numerisch angegangen werden. Als Lösungsprinzip wird die Diskretisierung gewählt, wodurch die Differentialgleichung in eine Differenzengleichung überführt wird.

Dazu wählt man im Integrationsintervall $[0, L]$ n (der Einfachheit halber gleichabständige) "Stützstellen" z_1 einschließlich $z_1 = 0$ und $z_n = L$ und approximiert in diesen Punkten die Differentialoperatoren der Differentialgleichung und der Randbedingungen in geeigneter Weise; es resultiert ein lineares Gleichungssystem, das sich gewöhnlich durch eine Bandmatrix auszeichnet.

Der erforderlichen Genauigkeit wegen sollte der Abbruchfehler dieser Approximation von höherer Ordnung sein als bei den ein-

fachen Diskretisierungsformeln; dies läßt sich erreichen durch Erhöhung der Zahl der für die Interpolation herangezogenen Punkte oder vorzugsweise durch Berücksichtigung von Ableitungen an mehr als einer Stelle durch Hermitesche Interpolation ("Mehrstellenformeln").

Eine für (A.4-1a) geeignete Mehrstellenformel lautet [169]

$$y_{i+1} - 2 y_i + y_{i-1} = \frac{h^2}{12} (y''_{i+1} + 10 y''_i + y''_{i-1}) \quad (\text{A.4-2})$$

mit Fehler $O(h^6)$. Einsetzen von (A.4-1a) auf der rechten Seite von (A.4-2) ergibt nach geringfügiger Umformung und mit der Abkürzung $c = h^2 \omega_1^2 / 12$

$$\begin{aligned} (1 - c)y_{i+1} - (2 + 10 c)y_i + (1 - c)y_{i-1} &= \\ &= - c (x_{i+1} + 10 x_i + x_{i-1}) \quad (\text{A.4-3}) \\ 2 \leq i \leq n - 1 \end{aligned}$$

Diese Gleichung gilt an allen inneren Stützstellen, also nicht an den Randpunkten. Für die Einarbeitung der Randbedingungen braucht man unsymmetrische "Randformeln"; der bei Einstellenformeln übliche Kunstgriff, die Diskretisierungsformel auch für $i = 1$ und $i = n$ anzusetzen, die Randbedingungen durch ebenfalls symmetrische Formeln zu diskretisieren und den außerhalb des Integrationsintervalls liegenden y -Wert zu eliminieren, kann man hier nicht anwenden, da außer y auch noch y'' außerhalb des Intervalls auftritt und beide nicht zugleich eliminiert werden können. Eine zweckmäßige Formel für (A.4-1b) lautet (Fehlerordnung $O(h^5)$)

$$\frac{1}{2} (y_3 - y_1) - \frac{1}{3} h^2 (y''_1 + 2 y''_2) = h y'_1 \quad (\text{A.4-4})$$

(A.4-1c) ist eine Randbedingung erster Art und erfordert keine weitere Betrachtung.

Aus (A.4-1a, 1b) und (A.4-4) erhält man

$$\frac{1}{2} (y_3 - y_1) - 4c ((y_1 - x_1) + 2 (y_2 - x_2)) = h \omega_2 (y_1 - x_1) \quad (\text{A.4-5})$$

Das aus (A.4-5), (A.4-3) und (A.4-1c) in der Form

$$\underline{y}_n = \underline{x}_n \quad (\text{A.4-6})$$

bestehende Gleichungssystem der Ordnung n hat eine Matrix, die von der Tridiagonalgestalt nur in dem nichtverschwindenden Element (1,3) abweicht; durch Elementartransformationen läßt sie sich in eine symmetrische tridiagonale Matrix $\underline{L}$ überführen, so daß

$$\underline{L} \underline{y} = \underline{R} \underline{z} \quad (\text{A.4-7})$$

mit den Matrizen

$$\underline{L} = \begin{bmatrix} l_{11} & (c-1) & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ (c-1) & (2+10c) & (c-1) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (c-1) & (2+10c) & (c-1) & 0 & \dots & 0 \\ & & \dots & & & & \\ 0 & 0 & \dots & (c-1) & (2+10c) & (c-1) & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & (c-1) & (2+10c) & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$l_{11} = \frac{(1-c)^2 (1 + h \omega_2 + 4c)}{8c^2 - 3c + 1}$$

und

$$\underline{R} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ c & 10 & c & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c & 10 & c & 0 & \dots & 0 \\ & & \dots & & & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & c & 10 & c & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & c & 10 & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$r_{11} = \frac{2(h\omega_2 + 4c)(1-c) - c}{16c^2 - 6c + 2} (1-c)$$

$$r_{12} = \frac{(3c - 8c^2)(1-c)}{8c^2 - 3c + 1}$$

$$r_{13} = - \frac{c(1-c)}{16c^2 - 6c + 2}$$

Solange $0 \leq c < 1/2^{(1)}$, ist die Matrix $\underline{L}$ streng diagonal dominant mit positiven Diagonalelementen, da

$$l_{11} > |c - 1| \quad \text{wenn } 0 \leq c \leq 1/2$$

$$2 + 10c > |c - 1| \quad \text{wenn } 0 \leq c$$

$$1 > 0$$

Eine symmetrische Matrix mit diesen Eigenschaften ist positiv definit [170].

Formal ergibt sich $\underline{y}$, der Vektor der (Näherungs-)Lösungen an den Stützstellen, aus dem entsprechenden Störvektor aus (A.4-7)

$$\underline{y} = \underline{G} \underline{x} \quad (\text{A.4-8})$$

mit

$$\underline{G} = \underline{L}^{-1} \underline{R}$$

Bei der Lösung der Differentialgleichung (A.4-1) im Rahmen der Versuchsauswertung fallen die Stützstellen der Integration mit den Meßstellen zusammen²⁾, im allgemeinen jedoch außer dem Null-

- 1) Tatsächlich ist im vorliegenden Fall $c < 0,02$.
- 2) Die Wahl Stützstellenabstand = Meßstellenabstand ist sehr bequem für die Programmierung, bedarf jedoch einer näheren Rechtfertigung.
Der größte bei der Diskretisierung auftretende Abbruchfehler T ist der in der Randformel (A.4-4) [169]:

$$T = 16/360 h^5 y^v$$

Eine Abschätzung ergibt, daß y^v hier höchstens von der Größenordnung 1 K mm^{-5} ist; für $h = h_0 = 1 \text{ mm}$ ergibt sich daher T von der Größenordnung $0,05 \text{ K}$, was diese Wahl vernünftig erscheinen läßt.

punkt; legt man die Stützstellen wie in Schema a (Abb. 34) mit $h_1 = L \bmod h_0$, so können numerische Schwierigkeiten (Reduktion

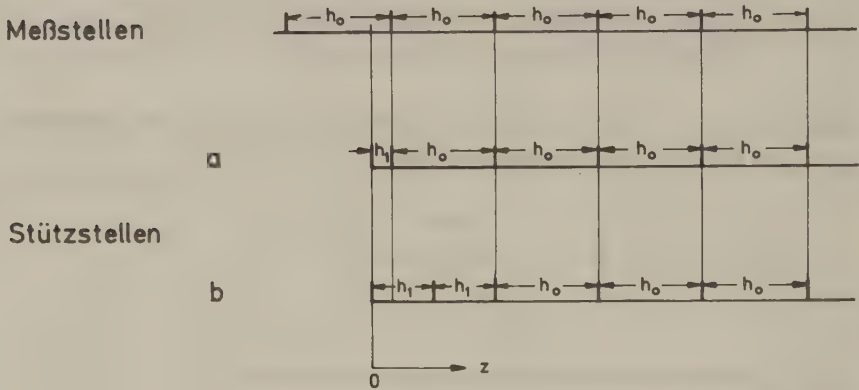


Abb. 34 Wahl der Stützstellen für die Diskretisierung des Randwertproblems

der Ordnung) auftreten, von Unbequemlichkeiten wie einer Randformel für nicht-Äquidistante Stützstellen zu schweigen. Zweckmäßiger scheint das Schema b mit $h_1 = (h_0 + (L \bmod h_0))/2$, bei dem allerdings der zum ersten Meßpunkt gehörige Wert nach der Integration durch Interpolation gewonnen werden muß.

Beim Übergang vom anfänglichen Stützstellenabstand h_1 auf den regelmäßigen Abstand h_0 wird Gl. (A.4-2), verallgemeinert für nicht-Äquidistante Stützstellen, benötigt (bei beiden Schemata); man berechnet (etwa nach der Methode der unbestimmten Koeffizienten [171] für den Ansatz

$$y_{i+1} + a_1 y_i + a_2 y_{i-1} = \frac{1}{12} h_0^2 (b_0 y_{i+1}'' + b_1 y_i'' + b_2 y_{i-1}'') \quad (\text{A.4-2'})$$

die Koeffizienten

$$a_1 = - (1 + 1/t)$$

$$b_0 = - t^2 + t + 1$$

$$a_2 = 1/t$$

$$b_1 = - a_1 (t^2 + 3t + 1)$$

$$b_2 = 6 (t + 1) - b_0 - b_1$$

worin $t = h_1/h_0$; selbstverständlich geht (A.4-2') für $h_0 = h_1$ in (A.4-2) über. Einsetzen der Differentialgleichung (A.4-1) ergibt analog Gl. (A.4-3)

$$\begin{aligned} - y_{i+1}(1 - c b_0) - y_1(a_1 - c b_1) - y_{i-1}(a_2 - c b_2) = \\ = c(b_0 c_{i+1} + b_1 x_1 + b_2 x_{i-1}) \end{aligned} \quad (\text{A.4-3'})$$

Der modifizierte Algorithmus läßt sich so zusammenfassen:

1. Wenn $L \bmod h_0 = 0$, gilt Gl. (A.4-7) unverändert mit $h = h_0$.

2. Andernfalls ist $h_1 = (h_0 + (L \bmod h_0))/2$, und die Matrizen $\underline{L}$ und $\underline{R}$ sind folgendermaßen aufzubauen:

Zeilen 1 und 2: c berechnet mit $h = h_1$

Zeile 3: Koeffizienten aus Gl. (A.4-3'), darin c berechnet mit $h = h_0$

Zeilen 4 ... n-1: c berechnet mit $h = h_0$.

Eine zur Interpolation an der ersten Meßstelle z_1 geeignete Formel erhält man aus dem Ansatz

$$y(z_1) = a_1 y_1 + a_2 y_2 + h_1^2/12 (b_1 y_1'' + b_2 y_2'') + h_1 g y_1' \quad (\text{A.4-9})$$

durch Abgleich bis zur 4. Ordnung; als Koeffizienten ergeben sich

$$a_2 = t^3 (2 - t)$$

$$b_1 = t^2 (6 - 10t + 4t^2)$$

$$a_2 = 1 - a_2$$

$$b_2 = - 2t^3 (1 - t)$$

$$g = t (1 - 2t^2 + t^3)$$

wobei $t = z_1/h_1$. Einsetzen der Gl. (A.4-1a) und der Randbedingung (A.4-1b) führt auf

$$y(z_1) = a_1 y_1 + a_2 y_2 + (y_1 - x_1)(c b_1 + h_1 \omega_2 g) + (y_2 - x_2) c b_2 \quad (\text{A.4-10})$$

worin c mit $h = h_1$ zu berechnen ist.

Formal ergibt sich $\underline{y}$, der Vektor der Lösungen an den Meßstellen, wiederum nach (A.4-8), wegen der Interpolation (A.4-10) nimmt $\underline{G}$ jedoch etwas kompliziertere Gestalt an.

Anmerkung: Es liegt nahe, die lineare Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten, Gl. (A.4-1), allgemein zu lösen und aus den Randbedingungen die Konstanten zu bestimmen. Man erhält:

$$\begin{aligned} \text{Lösungen der homogenen Gleichung} \quad y_1 &= \exp(\omega_1 z) \\ y_2 &= \exp(-\omega_1 z) \\ \text{Partikularlösung} \quad y_p &= \frac{\omega_1}{2} (y_2 y_4 - y_1 y_3) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} y_3 &= \int_a^z x(\bar{z}) y_2(\bar{z}) d\bar{z} \quad \text{oder} \quad y_3' = x y_2 \\ y_4 &= \int_0^z x(\bar{z}) y_1(\bar{z}) d\bar{z} \quad \text{oder} \quad y_4' = x y_1 \end{aligned}$$

In der allgemeinen Lösung

$$y = C_1 y_1 + C_2 y_2 + y_p$$

löschen sich jedoch mehrere (z.B. 7) führende Ziffern, so daß gegenüber der Diskretisierungsmethode kein Genauigkeitsgewinn zu erwarten ist. Versucht man diese numerische Schwierigkeit zu umgehen, indem man das Integrationsintervall in Teilintervalle zerlegt und die Lösungen für die Teilintervalle durch Splinebedingungen miteinander und mit den Randbedingungen verknüpft, so geht der Vorzug der Einfachheit verloren, ohne daß die Genauigkeit der mit Mehrstellenformeln erreichbaren deutlich überlegen wäre.

A.5 Vertrauens-Hyperellipsoid

Das Bild der positiv definiten quadratischen Form (vgl. Gl. (3.4-15))

$$\underline{x}^T \underline{H} \underline{x} = q \quad (\text{A.5-1})$$

ist ein Hyperellipsoid; seine Gestalt läßt sich veranschaulichen durch diejenigen Punkte, in denen der Gradient einem Durchmesservektor oder einer Koordinate parallel ist, also durch die Schnittpunkte mit den Hauptachsen bzw. die Berührungspunkte mit koordinatenparallelen Tangentialebenen. Der Gradient ergibt sich aus (A.5-1) zu

$$\partial q / \partial \underline{x} = 2 \underline{H} \underline{x} \quad (\text{A.5-2})$$

A.5.1 Hauptachsen

Der Gradient ist einem Durchmesser $\underline{x}$ parallel, wenn

$$\underline{H} \underline{x} = \mu \underline{x} \quad (\text{A.5-3})$$

eine Lösung hat. Bezeichnet man mit μ_j den j-ten Eigenwert von (A.5-3) und mit $\underline{v}_j$ den zugehörigen normierten Eigenvektor (d.h. für $\mu = \mu_j$ und $\underline{x} = \underline{v}_j$ wird (A.5-3) erfüllt), so ist der Endpunkt der j-ten Hauptachse $1_j \underline{v}_j$; die Länge 1_j der Halbachse ergibt sich aus (A.5-1) unter Berücksichtigung von (A.5-3)

$$1_j^2 \underline{v}_j^T \underline{H} \underline{v}_j = q \quad ; \quad 1_j = \sqrt{q/\mu_j} \quad (\text{A.5-4})$$

Der Punkt, dessen i-te Koordinate die ihrem Betrag nach größte der i-ten Komponenten aller Hauptachsen ist, ist Eckpunkt des kleinsten Kubus mit achsenparallelen Kanten, dessen Mittelpunkt $\underline{x} = \underline{0}$ bzw. $\underline{b} = \hat{\underline{b}}$ ist und der alle Hauptachsen enthält (s. Abb. 35). Überführt man den Parametervektor $\underline{x}$ durch eine lineare Koordinatentransformation mit der nichtsingulären Matrix $\underline{S}$ (bei bloßer

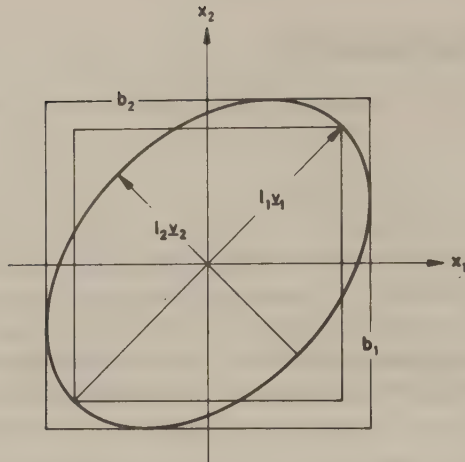


Abb. 35 Vertrauensbereiche an einem zweidimensionalen Beispiel

Maßstabsänderung eine Diagonalmatrix) in den Vektor $\bar{x}$,

$$\underline{x} = \underline{S} \bar{x} \quad (\text{A.5-5})$$

so bewirkt dies eine Kongruenztransformation der Matrix $\underline{H}$

$$\underline{x}^T \underline{H} \underline{x} = \bar{x}^T \bar{\underline{H}} \bar{x} \quad ; \quad \bar{\underline{H}} = \underline{S}^T \underline{H} \underline{S} \quad (\text{A.5-6})$$

Die zu einer Matrix $\underline{H}$ diagonal kongruenten Matrizen (einschließlich $\underline{H}$ selbst) bilden die Menge D_H .

Unter der Transformation bleibt zwar die Definitheit von $\underline{H}$ erhalten, jedoch ändert sich das Eigensystem grundsätzlich, da im allgemeinen keine lineare Beziehung zwischen den Eigenwerten und Eigenvektoren im alten und im neuen Maßsystem bestehen¹⁾. Die Angabe von Hauptachsen charakterisiert also den Vertrauensbereich keineswegs eindeutig.

1) Wohl besteht eine solche Beziehung für die Determinante, da
 $\det(\bar{\underline{H}}) = \det(\underline{S}^T \underline{H} \underline{S}) = (\det(\underline{S}))^2 \det(\underline{H})$

Als Sonderfall von (A.5-1) transformieren sich die Eigenvektoren von $\underline{H}$, $\underline{v}_1$ nach

$$\underline{v}_1 = \underline{S} \bar{\underline{v}}_1 \quad (\text{A.5-7})$$

Die Vektoren $\bar{\underline{v}}_1$ sind aber nicht die Eigenvektoren von $\bar{\underline{H}}$, sondern die des allgemeineren Eigenproblems

$$\bar{\underline{H}} \bar{\underline{v}} = \lambda \underline{T} \bar{\underline{v}} \quad (\text{A.5-8a})$$

mit der positiv-definiten Matrix

$$\underline{T} = \underline{S}^T \underline{S} \quad (\text{A.5-8b})$$

In dem neuen Maßsystem sind die $\underline{v}_1$ nicht mehr orthogonal, sondern $\underline{T}$ -konjugiert

$$\underline{v}_1^T \underline{v}_j = \bar{\underline{v}}_1^T \underline{T} \bar{\underline{v}}_j = 0 \quad (\text{A.5-9})$$

und auch keine Einheitsvektoren

$$\bar{\underline{v}}_1^T \bar{\underline{v}}_1 = \underline{v}_1^T (\underline{S} \underline{S}^T)^{-1} \underline{v}_1 \quad (\text{A.5-10a})$$

bzw. für normales $\underline{S}$

$$\bar{\underline{v}}_1^T \bar{\underline{v}}_1 = \underline{v}_1^T \underline{T}^{-1} \underline{v}_1 \quad (\text{A.5-10b})$$

Wenn $\underline{S}$ fast singulär ist, können die Eigenvektoren von $\underline{H}$ im neuen Maßsystem zu fast kollinearen Vektoren $\bar{\underline{v}}_1$ degenerieren, sind also gänzlich ungeeignet zur Beschreibung der Gestalt des Vertrauensbereichs in den neuen Koordinaten.

Eine symmetrische Matrix sei Element der Menge K , wenn ihre sämtlichen Diagonalelemente gleich eins sind.

Ist $\underline{H}$ eigentlich positiv definit, so weist $D_H \cap K$ genau ein Element $\underline{R}$ auf; die zugehörige Transformationsmatrix ist die positiv definite Diagonalmatrix $\underline{S} = \text{diag} (1/\sqrt{h_{11}})$. Ist $\underline{H}$ die inverse Varianz-Kovarianz-Matrix, so ist das einzige Element von $D_H^{-1} \cap K$ die Korrelationsmatrix.

A.52 Tangentialebenen

Der Gradient ist parallel zum j-ten Koordinateneinheitsvektor $\underline{e}_j$, wenn

$$\underline{H} \underline{x} = \rho_j \underline{e}_j \quad (\text{A.5-11})$$

Die Lösung von (A.5-11) sei mit $\underline{b}_j$ bezeichnet:

$$\underline{b}_j = \rho_j \underline{H}^{-1} \underline{e}_j \quad (\text{A.5-12})$$

$\underline{H}^{-1} \underline{e}_j$ ist der j-te Spaltenvektor von $\underline{H}^{-1}$. Der Faktor ρ_j muß sicherstellen, daß $\underline{b}_j$ Gl. (A.5-1) erfüllt:

$$\rho_j = \sqrt{q/h_{jj}}^{(-1)} \quad (\text{A.5-13})$$

$h_{jj}^{(-1)}$ ist das j-te Diagonalelement von $\underline{H}^{-1}$.

Die j-te Komponente von $\underline{b}_j$, also die Länge, welche die zugehörige Tangentialebene auf der j-ten Koordinate abschneidet, ist $\sqrt{q \cdot h_{jj}}^{(-1)}$.

Der Winkel φ_{ij} zwischen zwei so definierten Richtungen $\underline{b}_i$ und $\underline{b}_j$ ergibt sich aus

$$c_{ij} = \cos \varphi_{ij} = \frac{\underline{b}_i^T \underline{b}_j}{|\underline{b}_i| |\underline{b}_j|} \quad (\text{A.5-14})$$

oder zusammengefaßt

$$\underline{C} = \underline{S} \underline{H}^{-2} \underline{S} \quad ; \quad \underline{S} = \text{diag} (1/\sqrt{h_{ii}}^{(-2)}) \quad (\text{A.5-15})$$

Sind $\underline{H}$ und $\bar{\underline{H}}$ bezüglich $\underline{S}$ kongruent, so sind es $\underline{H}^{-1}$ und $\bar{\underline{H}}^{-1}$ bezüglich $(\underline{S}^{-1})^T$:

$$\bar{\underline{H}}^{-1} = \underline{S}^{-1} \underline{H}^{-1} (\underline{S}^{-1})^T \quad (\text{A.5-16})$$

A.53 Kondition

Sei $\|\underline{A}\|$ eine beliebige Matrixnorm. Die Größe

$$\text{cond}(\underline{A}) = \|\underline{A}\| \cdot \|\underline{A}^{-1}\| \quad (\text{A.5-17})$$

heißt Konditionszahl der Matrix $\underline{A}$ [172]. Für positiv definites $\underline{A}$ ist aufgrund der Spektralnorm

$$\text{cond}(\underline{A}) = \mu_{\max} / \mu_{\min} \quad (\text{A.5-18})$$

worin $\mu_{\max}$ den größten und $\mu_{\min}$ den kleinsten Eigenwert von $\underline{A}$ bedeutet. Im folgenden ist die Konditionszahl immer im Sinn von (A.5-18) gebildet.

Lineares Gleichungssystem $\underline{A} \underline{x} + \underline{b} = \underline{0}$

Wie in [172] gezeigt wird, ist bei Rechnung mit m wesentlichen Dezimalstellen ein Fehler in der numerisch bestimmten Lösung von der Größenordnung von $\text{cond}(\underline{A})$ Einheiten der letzten mitgeführten Stelle der größten Komponente möglich. Die Größenordnung des Fehlers ist in allen Komponenten zu erwarten.

Eigenwertproblem

Nach Osborne [173] werden mit den bekannten Algorithmen die Eigenwerte der Matrix $\underline{A}$ mit Fehlern mindestens der Größenordnung $\varepsilon \|\underline{A}\|_2$ berechnet, wobei ε die Maschinengenauigkeit und $\|\underline{A}\|_2$ die Frobeniusnorm von $\underline{A}$ ist. Ersetzt man die Frobenius- durch die (kleinere) Spektralnorm und bezieht die Fehlerschranke auf den kleinsten Eigenwert, so ergibt sich als Größenordnung für den größten relativen Fehler mindestens $\varepsilon \cdot \text{cond}(\underline{A})$.

Die Momentanmatrix wie auch ihre Inverse bzw. die Varianz-Kovarianz-Matrix sind, besonders bei höheren Parameterzahlen, notorisch schlecht konditioniert. Ein überschaubares Beispiel ist das folgende einfache least-squares-Problem [174] (z.B. hyperbolische Geschwindigkeitsgleichung in Abhängigkeit von der Konzentration, linearisiert):

$$y(x) = \sum_{i=1}^{p+1} b_i x^{i-1}$$

$$\int_0^1 (y(x) - \bar{y}(x))^2 dx = \min_{\underline{b}}$$

mit den Normalgleichungen

$$\underline{H}_{p+1} \underline{b} = \underline{c}$$

Die Momentenmatrix ist der $(p+1)$ -reihige Hauptminor $\underline{H}_{p+1}$ der unendlichen Hilbertmatrix mit den Elementen

$$h_{ij} = (i + j - 1)^{-1}$$

und der exponentiell wachsenden Konditionszahl [175]

$$\text{cond}(\underline{H}_n) \approx \exp(3,5 n)$$

(Das bedeutet schon bei $n = 4$ sechs Dezimalstellen Verlust!)

Unter den Elementen der Menge D_A ist

$$\underline{R} \in D_A \cap K$$

der Größenordnung nach fast optimal konditioniert, da $\text{cond}(\underline{R})$ nur um den Faktor n (Ordnung von $\underline{A}$) größer ist als die minimale Konditionszahl [176]:

$$\text{cond}(\underline{R}) \leq n \min_{\underline{A}_1 \in D_A} \text{cond}(\underline{A}_1)$$

Wie drastisch die Einengung des Eigenwertspektrums ausfallen kann, zeigt folgendes Beispiel:

inverse Kovarianzmatrix $\underline{H}$	$\text{cond}(\underline{H}) = 3,9 \cdot 10^{13}$
Transformationsmatrix $\underline{S}$ (Diagonalm.)	$\text{cond}(\underline{S}) = 10^4$
kongruente Matrix $\bar{\underline{H}} = \underline{S} \underline{H} \underline{S}$	$\text{cond}(\bar{\underline{H}}) = 1,85 \cdot 10^7$
Transformationsmatrix $\underline{D}$	$\text{cond}(\underline{D}) = 9,22 \cdot 10^4$
Korrelationsmatrix $\underline{R} = \underline{D} \underline{H} \underline{D}$	$\text{cond}(\underline{R}) = 8,7 \cdot 10^4$

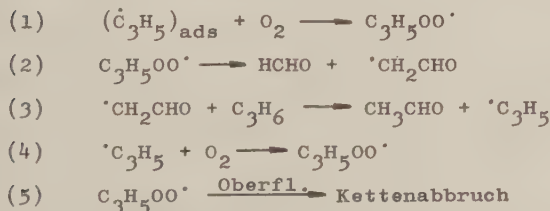
A.6 Reaktionsmodell für die oberflächen-initiierte Propenverbrennung in der postkatalytischen Zone

Untersuchungen von Keulks et al. [107], [108] zeigten:

1. Vergrößert man ceteris paribus die postkatalytische Zone, so steigt der Umsatzgrad von Propen, während die Acroleinkonzentration konstant bleibt.
2. Verkleinert man ceteris paribus die katalytische Zone (also die Schüttichtlänge), so sinkt zunächst erwartungsgemäß der Umsatzgrad von Propen, steigt aber bei weiterer Verkleinerung wieder an; die Konzentrationen von CO und CO₂ steigen monoton.

Als Erklärung schlagen die Autoren vor, daß von der katalytischen Oberfläche Allylperoxid-Radikale desorbiert und auch wieder adsorbiert werden; in der postkatalytischen Zone initiieren diese Radikale eine Kettenreaktion, in der Propen umgesetzt wird. Von den in [105] angegebenen 18 Reaktionsschritten bei der homogenen radikalischen Oxidation von Propen muß eine kleine Zahl sinnvoll ausgewählt werden, wenn eine geschlossene Geschwindigkeitsgleichung mit möglichst wenigen Parametern erhalten werden soll.

Es seien die folgenden fünf Reaktionen betrachtet; dabei werde die Vereinfachung gemacht, daß die primären nichtradikalischen Produkte, Form- und Acetaldehyd, schnell zu den Endprodukten CO und CO₂ weiterreagieren.



Weiter sei angenommen, daß in der katalytischen Zone nur die Start- und Abbruchreaktionen, in der postkatalytischen Zone dagegen nur die Kettenfortpflanzungsreaktionen wesentlich sind.

A.61 Katalytische Zone

Wegen der kleinen Abmessungen der Kornzwischenräume werden hier nur Ad- und Desorption von Allylperoxid-Radikal berücksichtigt; die Bildungsgeschwindigkeit sei proportional der Geschwindigkeit der Hauptreaktion. Bezeichnet man die Konzentration von $C_3H_5OO\cdot$ mit M_1 , so gilt bei Pfropfenströmung analog Gl. (3.3-8)

$$u \, dM_1/dz = k_1 \, c_p - k_5 \, M_1 \quad (A.6-1)$$

Mit den Symbolen

$$\tau = k_1 z / u$$

$$\mu = M_1 / c_0 \quad (c_0 = \text{Propenkonzentration im Zulauf})$$

$$\kappa = k_5 / k_1$$

erhält man aus (3.4-1) unter Vernachlässigung des Beitrags der Reaktionen (1) und (5) für isothermen Ablauf¹⁾

$$c_p = c_0 \exp(-\tau)$$

und damit aus (A.6-1)

$$d\mu/d\tau = \exp(-\tau) - \kappa \mu \quad (A.6-2)$$

mit der Anfangsbedingung

$$\tau = 0 \quad \mu = 0$$

Man erhält als Lösung

$$\mu = \frac{1}{1 - \kappa} (e^{-\kappa\tau} - e^{-\tau}) \quad (A.6-3)$$

1) Dies ist natürlich eine grobe Näherung; eine Verfeinerung würde in der Integration von (A.6-1) simultan mit den Reaktorgleichungen (3.4-1) bestehen. Da es hier aber nur um eine Korrektur geht, erschien der damit verbundene Rechenaufwand zu hoch.

Diese Funktion weist ein Maximum auf bei

$$\tau_{\max} = \ln \kappa / (\kappa - 1) \quad \mu_{\max} = \kappa \frac{\kappa}{1-\kappa} = e^{-\kappa \tau_{\max}}$$

Da bei Verkleinerung der Schütttschichtlänge kein Maximum des Umsatzgrades von Propen gefunden wird, ist zu schließen, daß $\tau_{\max}$ sehr klein und daher κ groß sein muß; daher gilt die Näherung

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \mu = \exp(-\tau) / \kappa$$

oder

$$M_1(L) = \frac{c_0}{\kappa} \exp(-k_1 L/u) = c_P(L) / \kappa \quad (\text{A.6-4})$$

$M_1(L)$ ist die Konzentration von Peroxid-Radikal am Ende der katalytischen, also am Anfang der postkatalytischen Zone.

A.62 Postkatalytische Zone

Hier seien, entsprechend den oben aufgezählten Vereinfachungen, nur die Reaktionen (2), (3) und (4) berücksichtigt, und zwar mit folgenden kinetischen Annahmen (M_2 und M_3 sind die Konzentrationen von $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ und $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$):



Unter der Voraussetzung von Pfropfenströmung gilt dann

$$u \, dM_1/dz = -k_2 M_1 + k_4 M_3 c_S \quad (\text{A.6-5a})$$

$$u \, dM_2/dz = k_2 M_1 - k_3 M_2 c_P \quad (\text{A.6-5b})$$

$$u \, dM_3/dz = k_3 M_2 c_P - k_4 M_3 c_S \quad (\text{A.6-5c})$$

Ändert sich die Konzentration M_2 sehr wenig (Quasistationarität), so gilt

$$dM_3/dz = - dM_1/dz \quad (\text{A.6-6})$$

und man hat nur noch (A.6-5a) und (A.6-6) zu lösen. Bei geringen Umsatzgraden in der postkatalytischen Zone sind c_p und c_s praktisch konstant, und man erhält mit den Anfangsbedingungen

$$z = L \quad M_1 = M_1(L) \quad M_2 = M_3 = 0$$

die Lösungen beim Verlassen der postkatalytischen Zone mit dem Volumen V_T :

$$M_1 = \frac{M_1(L)}{k_2 + k_4 c_s} \left[k_4 c_s + k_2 \exp[-(k_2 + k_4 c_s)t'] \right] \quad (\text{A.6-7})$$

$$M_3 = M_1(L) - M_1 \quad t' = V_T/\dot{V}$$

Akzeptiert man den stationären Anteil von M_1 , also $\lim_{t' \rightarrow \infty} M_1$, als erste Näherung, so gilt

$$M_1 = M_1(L) \frac{k_4 c_s}{k_2 + k_4 c_s} \quad (\text{A.6-8a})$$

Wegen der angenommenen schnellen Weiteroxidation von Form- und Acetaldehyd zu CO und CO_2 gilt für c_x , die Konzentration von Kohlenoxiden

$$u \, dc_x/dz = k_2 M_1 + 2 k_3 M_2 c_p = 3 k_2 M_1 \quad (\text{A.6-9})$$

mit der Lösung für isothermen Reaktionsablauf und kleinen Umsatzgrad

$$\Delta c_x = L \, dc_x/dz = \frac{V_T}{\dot{V}} \frac{3 k_2 k_4}{u} \frac{c_s}{k_2 + k_4 c_s} c_p \quad (\text{A.6-10a})$$

In analoger Weise leitet man unter der alternativen Annahme, daß M_3 quasistationär sei, ab

$$M_1 = M_1(L) \frac{k_3 c_P}{k_2 + k_3 c_P} \quad (A.6-8b)$$

und

$$\Delta c_x = \frac{V_T}{\dot{V}} \frac{3}{\kappa} \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3 c_P} \frac{1}{c_P^2} c_P^2 \quad (A.6-10b)$$

In den Gleichungen (A.6-7), (A.6-8) und (A.6-10) sind c_S und c_P an der Stelle L zu nehmen.

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Rohrquerschnitt [m^2]
$\underline{a} = [A_i]$	Vektor der Spezies A_i (Komponenten des Reaktionsgemisches)
$\underline{b} = [b_k]$	Parametervektor
c	Konzentration [$kMol\ m^{-3}$]
c_p	spezifische Wärme bei konstantem Druck [$kcal\ kg^{-1}\ K^{-1}$]
d	Rohrdurchmesser [m]
d_p	Korndurchmesser [m]
$\underline{e}_u = [e_{iu}]$	Fehler von y_u
E	Aktivierungsenergie [$kcal\ kMol^{-1}$]
E	Versuchsplanungskriterium ("Formkriterium")
$E(.)$	Erwartungsoperator
$\underline{G}$	Transformation (3.4-2) bzw. Transformations- matrix (3.3-17)
h	Gesamtwärmedurchgangszahl [$kcal\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie [$kcal\ kMol^{-1}$]
H'	Enthalpie [$kcal\ kg^{-1}$]
$\underline{H}$	Matrix, Gl. (3.4-16)
$\underline{H}_n$	Matrix $\underline{H}$ unter Berücksichtigung der ersten n Messungen
$h_{jj}^{(-1)}$	j -tes Diagonalelement von $\underline{H}^{-1}$
$\underline{J}_u$	Jacobi-Matrix der Variablen y_u
k_j	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j ; bei 1. Ordnung [s^{-1}]
K	Gleichgewichtskonstante
K	Schätzfunktion ("Kriterium"), Gl. (3.4-9)
L	Schütttschichtlänge [m]

$L(. .)$	Likelihood
$m = \sum n_u$	Gesamtzahl der Messungen
n	Zahl der Meßstellen
n_u	Zahl der Meßstellen für die u-te Variable
$\underline{n} = [n_i]$	Vektor der Molzahlen der Komponenten A_i
$N(\mu_u, \sigma_{uu})$	Normalverteilung mit Mittelwert μ_u und Varianz σ_{uu}
$\underline{0}$	Nullvektor
p	Druck [bar]
p	Parameterzahl
p_i	Partialdruck der Komponente i [bar]
$p(. .)$	bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte
Pe_a	axiale Peclet-Zahl [-]
q	Zahl der Komponenten des Reaktionsgemisches (Spezies)
r	Zahl der Meßvariablen
r	Rohrradius [m]
r	Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{kMol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
$\underline{r} = [r_j]$	Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen j
$\underline{r}' = [r'_i]$	Vektor der Umsetzungsgeschwindigkeiten der Spezies i
R	allgemeine Gaskonstante, $1,986 [\text{kcal kMol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
s	Zahl der Reaktionen
s	Wandstärke [m]
S	standardisierte Abweichungsquadratsumme
S_j	natürlicher Logarithmus des Frequenzfaktors; S_j wird so angegeben, daß bei Verwendung der Konzentration in [kMol m^{-3}] r_j in [$\text{kMol m}^{-3} \text{s}^{-1}$] resultiert.
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
T_K	Wandtemperatur [K]

u	Leerrohrgeschwindigkeit [m s^{-1}]
U	Umsatzgrad
$\underline{v}_j$	j -ter Eigenvektor
V	Versuchsplanungskriterium ("Volumenkriterium"), Gl. (3.4-19)
V	Reaktionsvolumen [m^3]
x	Molenbruch [-]
x	Peakflächenverhältnis [-]
$\underline{x}$	Zustandsvektor
$\underline{X} = [x_{ij}]$	Matrix der Zustandsvariablen $x_{ij} = x_j(z_i)$
y	Konzentrationsverhältnis Komponente : Stickstoff [-]
$\underline{y} = [y_u]$	Meßvariablenvektor; y_1 = Meßtemperatur
$\underline{y}_u = [y_{iu}] = [y_u(z_i)]$	
$\underline{Y} = [y_{iu}]$	Matrix der Meßvariablen $y_{iu} = y_u(z_i)$
z	axiale Reaktorkoordinate [m]

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangszahl [$\text{kcal m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$]
δ_{ij}	Kronecker-Symbol
ε	Porosität der Schüttung [-]
η	dynamische Viskosität [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
θ	Reduktionsgrad [-]
λ	Wärmeleitfähigkeit [$\text{kcal m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$]
μ_j	j -ter Eigenwert
$\underline{N} = [v_{ij}]$	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten
$\underline{\xi} = [\xi_j]$	Reaktionsfortschritt [kmol]

ρ	Dichte [kg m^{-3}]
σ_{uu}	Varianz der u-ten Meßvariablen
$\Sigma = [\sigma_{uv}]$	Varianz-Kovarianz-Matrix
$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{s \cdot \lambda}}$	Parameter in Gl. (3.2-15a) [m^{-1}]

Indizes

A	Aldehyd bzw. Acrolein
D	Dien
$i = 1, \dots, n$	Meßstelle z_i
$i = 1, \dots, q$	Spezies A_i
$j = 1, \dots, s$	Reaktion
$k = 1, \dots, p$	Parameter
O	Olefin
P	Propen
S	Sauerstoff
$u = 1, \dots, r$	Meßvariable

Diakritische Zeichen

$\cdot$	Ableitung nach der Zeit, Durchsatz (z.B. $\dot{n}_i$ [kMol s^{-1}])
$'$	d/dz
$"$	d^2/dz^2
$\sim$	beobachteter Wert
$\wedge$	Schätzwert
$\vee$	linearisierter Wert
$\underline{a} = [a_i]$	Vektor
$\underline{A} = [A_{ij}]$	Matrix

Literaturverzeichnis

- [1] D.M. Himmelblau u. K.B. Bischoff, Process analysis and simulation: Deterministic systems. Verlag John Wiley, New York-London-Sidney 1968. S. 9 ff.
- [2] G.E.P. Box u. J.S. Hunter, Multifactor experimental designs for exploring response surfaces. Ann.Math.Stat. 28 (1957) 195
G.E.P. Box u. N.R. Draper, A basis for the selection of a response surface design. Amer.Stat.Ass.J. 54 (1959) 622-654.
G.E.P. Box u. N.R. Draper, The choice of a second order rotatable design. Biometrika 50 (1963) 335-352
- [3] N.R. Draper u. H. Smith, Applied regression analysis. Verlag J. Wiley u. Sons, New York-London-Sidney 1966.
- [4] G.E.P. Box u. H.L. Lucas, Design of experiments in non-linear situations. Biometrika 46 (1959) 77-79.
- [5] D.W. Marquardt, An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. Soc.Ind.Appl.Math.J. 11 (1963) 431-441.
- [6] N.R. Draper u. W.G. Hunter, Design of experiments for parameter estimation in multiresponse situations. Biometrika 53 (1966) 525-533.
- [7] G.E.P. Box u. N.R. Draper, The Bayesian estimation of common parameters from several response. Biometrika 52 (1965) 355-365.
- [8] G. Emig, Multiresponse analysis of complex systems. Vortrag Adv.Study Inst. "Analysis of fluid-solid catalytic systems", Gent 1974.
- [9] Handbuch zum Dechema-Kursus "Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle", Erlangen 1973.
- [10] G. Emig u. L.H. Hosten, in Vorbereitung
- [11] J.L. Callahan, R.W. Foreman u. F. Veatch, Verfahren zur Herstellung von Acrolein bzw. Methacrolein. Dt.Pat. 1129150 (1962).
- [12] W.M. Weigert, Acrolein. In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Aufl. 1974, Bd. 7, S. 74 ff.
- [13] G.E. Schaal, Make acrolein from propylene. Hydrocarbon Processing 52,9 (1973) 218-220.
- [14] V.W. Weekman, Laboratory reactors and their limitations. Amer.Inst.Chem.Eng.J. 20 (1974) 833-840

- [15] S. Sattelberger, Gradientenlose Kreislaufreaktoren für heterogen-katalytische Gasreaktionen unter Normaldruck. Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1973.
- [16] M.I. Temkin, S.L. Kiperman u. L.I. Lukyanova, Flow-circulation method of investigation of the kinetics of heterogeneous catalytic reactions. Dokl.Akad.Nauk SSSR 74 (1950) 763-766.
- [17] T.K. Perkins u. H.F. Rase, An improved experimental reactor for applied kinetic studies. A.I.Ch.E. Journal 4 (1958) 351-355.
- [18] J.A. Maymo u. J.M. Smith, Catalytic oxidation of hydrogen-Intrapellet heat and mass transfer. A.I.Ch.E. Journal 12 (1966) 845-854.
- [19] S. Otani u. J.M. Smith, Effectiveness of large catalyst pellets - An experimental study. J.Catal. 5 (1966) 332-347.
- [20] C.N. Satterfield u. G.W. Roberts, Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst. A.I.Ch.E. Journal 14 (1968) 159-164.
- [21] M.I. Temkin, Gradientless methods for the determination of reaction rates. Kin.Cat. 2 (1962) 448-453 (Orig.: 509-517).
- [22] K. Hedden u. A. Löwe, Kreislaufapparaturen für kinetische Untersuchungen von Reaktionen gasförmig-fest. Chem.Eng. Techn. 8 (1966) 846-852.
- [23] J.L. Hahn u. E.E. Petersen, Poisoning studies in a single-pellet catalytic reactor. Can.J.Chem.Eng. 48 (1970) 147-150.
- [24] U. Setzermann, Ein Differentialkreislauf-Versuchsreaktor für höhere Drücke und Temperaturen. Chem.Techn. 24 (1972) 204-207.
- [25] G.P. Korneichuk u. M.Ya. Rubanik, A reactor with a piston turbulence generator for the measurement of catalytic activity. Kin.Cat. 2 (1961) 572-574 (Orig.: 633-636).
- [26] V.I. Garanin, U.M. Kurkchi u. Kh.M. Minachev, A gradientless reactor for studying the kinetics of reactions proceeding under pressure. Kin.Cat. 8 (1967) 605-607 (Orig.: 701-703).
- [27] J.M. Berty, Reactor for vapor-phase catalytic studies. AIChE Meeting Philadelphia 1973, Paper 36b.
J.A. Mahoney, The use of a gradientless reactor in petroleum reaction engineering studies. J.Catal. 22 (1974) 247-253.
- [28] H. Livbjerg u. J. Villadsen, Internal recirculation reactor for the oxidation of sulphur dioxide on vanadium catalysts. Chem.Eng.Sci. 26 (1971) 1495-1503.

- [29] C.O. Bennet, M.B. Cutlip u. C.C. Yang, Gradientless reactors and transient methods in heterogeneous catalysis. Chem.Eng.Sci. 27 (1972) 2255-2263.
- [30] H. Blenke, K. Bohner u. S. Schuster, Beitrag zur optimalen Gestaltung chemischer Reaktoren. Chem.Eng.Techn. 37 (1965) 289-294.
- [31] I.P. Sidorov, D.B. Kazarnovskaya u. P.P. Andreichev, A flow-circulating method for kinetic studies of heterogeneous catalytic reactions under high pressures. Kin.Cat. 2 (1962) 458-461 (Orig.: 523-526).
- [32] G.-M. Schwab u. N. Theophilides, Die absolute Zersetzungsgeschwindigkeit von Dämpfen. J.Phys.Chem. 50 (1946) 427-440.
- [33] F.E. Ford u. D.D. Perlmutter, The kinetics of the brass-catalysed dehydrogenation of sec-butyl alcohol. Chem.Eng. Sci. 19 (1964) 371-378.
- [34] D.L. Relyea u. D.D. Perlmutter, A stirred reactor with porous catalyst wall. Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Develop. 7 (1968) 261-265.
- [35] G.-M. Schwab, W. Schmatz u. H. Noller, Die Kinetik der Äthylen-Hydrierung an Nickel bei höherem Druck. Z.Phys. Chem. (Neue Folge) 29 (1961) 356-370.
- [36] R.S. Mann u. S.Y. Safo, Hydrogenation of acetylene over nickel, platinum, and palladium catalysts. In: J.A. Gerster, ed., Unusual methods of separation. Chem.Eng.Progr.Symp. Ser. 21 (65) (1969) 71-74.
- [37] J.J. Carberry, Designing laboratory catalytic reactors. Ind.Eng.Chem. 56 (11) (1964) 39-46.
- [38] D.G. Tajbl, J.B. Simons u. J.J. Carberry, Heterogeneous catalysis in a continuous stirred tank reactor. Ind.Eng. Chem.Fund. 5 (1966) 171-175.
- [39] M.L. Brisk, R.L. Day, M. Jones u. J.B. Warren, Development of a stirred gas-solid reactor for the measurement of catalyst kinetics. Trans.Instn.Chem.Engrs. 46 (1968) 3-10.
- [40] S.M. Hsu u. R.L. Kabel, A batch reactor to study concomitant adsorption and heterogeneous catalysis. J.Catal. 33 (1974) 74-82.
- [41] K. Schatz, Dynamische Untersuchungen an einem adiabatischen Strömungsrohr mit heterogen-katalytischer Reaktion. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970.
- [42] C.O. Bennett, A dynamic method for the study of heterogeneous catalytic kinetics. A.I.Ch.E.Journal 13 (1967) 890-895.
- [43] E. Fiolitis, Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Dynamik heterogen-katalytischer Festbettreaktoren, dargestellt am Beispiel der CO-Konvertierung. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1975.

- [44] M. Kobayashi u. H. Kobayashi, Application of transient response method to the study of heterogeneous catalysis.
I: Nature of catalytically active oxygen on manganese dioxide for the oxidation of carbon monoxide at low temperatures. *J.Catal.* 27 (1972) 100-107.
II: Mechanism of catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *J.Catal.* 27 (1972) 108-113.
III: Simulation of carbon monoxide oxidation under an unsteady state. *J.Catal.* 27 (1972) 114-119.
- [45] R.J. Kokes, H. Tobin u. P.H. Emmet, New microcatalytic-chromatographic technique for studying catalytic reactions. *J.Amer.Chem.Soc.* 77 (1955) 5860-5862.
- [46] D.W. Basset u. H.W. Habgood, A gaschromatographic study of the catalytic isomerization of cyclopropane. *J.Phys.Chem.* 64 (1960) 769-773.
- [47] W.K. Hall, D.S. McIver u. H.P. Weber, Semiautomatic micro-reactor for catalytic research. *Ind.Eng.Chem.* 52 (1960) 421-426.
- [48] W.A. Blanton, C.H. Byers u. R.P. Merrill, Quantitative rate coefficients from pulsed microcatalytic reactors. Ethylene hydrogenation over alumina. *Ind.Eng.Chem.Fund.* 7 (1968) 611-617.
- [49] G.A. Gaziev, V.Yu. Filinovskii u. M.I. Yanovskii, Kinetics of heterogeneous catalytic reactions in chromatographic pulsed flow units at conditions of ideal linear chromatography. *Kin.Cat.* 4 (1963) 599-608 (Orig.: 688-697).
- [50] D. Duprez, J.M. Perrot u. M. Bastick, Use of a catalytic reactor in a pulsed regime. Determination of the kinetic parameters. *C.R.Acad.Sci.* 275 (1972) 849-852.
- [51] A. Verma u. S. Kaliaguine, Estimation of rate coefficients from pulsed microcatalytic reactors. Oxidation of ethylene over silver catalyst. *J.Catal.* 30 (1973) 430-437.
- [52] St.H. Langer, J.Y. Yurchak u. J.E. Patton, The gaschromatographic column as a chemical reactor. *Ind.Eng.Chem.* 61 (1969) 10-21.
- [53] P.H. Calderbank, G.I. Watt u. S.N. Ellis, Some aspects of the strategy of phthalic anhydride production by the catalytic oxidation of o-xylene. *Proc. 5th Europ. 2nd Int.Symp.Chem.React.Engn.*, Verlag Elsevier, Amsterdam 1972, S. B2-1 bis B2-8.
- [54] Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Belg.Pat. 666 919 (1965); ref. *Chem.Abstr.* 65 (1966) 13548.
- [55] 1964 Book of ASTM Standards part 30. Verlag American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1964, S. 646 ff.
- [56] L.A.Th. Verhaar u. S.P. Lankhuijzen, Gaschromatographic determination of the products from the catalytic oxidation of propylene to acrolein. *J.Chromatogr.Sci.* 8 (1970) 457-461.

- [57] N.W. Cant u. W.K. Hall, Catalytic oxidation. II. Silica supported noble metals for the oxidation of ethylene and propylene. *J.Catal.* 16 (1970) 220-231.
- [58] R. Lakshmanan u. D. Rouleau, Kinetics of cupric oxide catalyzed oxidation of propylene in a stirred reactor. *Cand.J.Chem.Eng.* 47 (1969) 45-50.
- [59] F. Sala u. F. Trifirò, Oxidation catalysts based on tin-antimony oxides. *J.Catal.* 34 (1974) 68-78.
- [60] F. Veatch, J.L. Callahan, E.C. Milberger u. R.W. Foreman, Catalytic oxidation of propylene to acrolein. *Proc. 2nd Int. Congress Catalysis*, Verlag Technip, Paris 1960, Bd. 2, 2647-2654. *Ref. Chem.Abstr.* 55 (1961) 24547.
- [61] J.L. Callahan, R.W. Foreman, F. Veatch, Verfahren zur Herstellung von Acrolein bzw. Methacrolein. DBP 1129150 (1962).
- [62] G.W. Keulks, M.P. Rosynek u. C. Daniel, Bismuth molybdate catalysts. *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop.* 10 (1971) 138-142.
- [63] C.R. Adams, H.H. Voge, C.Z. Morgan u. W.E. Armstrong, Oxidation of butylenes and propylene over bismuth molybdate. *J.Catal.* 3 (1964) 379-386.
- [64] F.R. Kappler, Explosionstheorie und Funkenzündung sowie experimentelle Bestimmung der Zündgrenzen von Olefin/Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
- [65] K. Nabert u. G. Schön, Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe. Deutscher Eichverlag, Berlin 1963, S. 102.
- [66] G.W. Hearne u. M. Adams, U.S.Pat. 2 451 485 (1948); *ref. Chem.Abstr.* 43 (1949) 2222.
- [67] N.W. Cant u. W.K. Hall, Catalytic oxidation. III: The mechanism of ethylene and propylene oxidation over supported rhodium and ruthenium. *J.Catal.* 22 (1971) 310-323. IV: Ethylene and propylene oxidation over gold. *J.Phys.Chem.* 75 (1971) 2914 - 2921.
- [68] T. Seiyama, N. Yamazoe, J.I. Hojo u. M. Hayakawa, Catalytic oxidation of olefins over metallic palladium suspended in water. *J.Catal.* 24 (1972) 173-177.
- [69] D.L. Trimm u. L.A. Doerr, The catalytic oxidation of propylene to benzene. *J.Catal.* 26 (1972) 1-10.
- [70] J. Haber u. B. Grzybowska, Mechanism of the oxidation of olefins on mixed oxide catalysts. *J.Catal.* 28 (1973) 489-505.

- [71] Y. Moro-Oka, Y. Takita u. A. Ozaki, ^{18}O tracer studies of catalytic oxidations of olefin over transition metal or metal oxide catalysts. I: Oxidation of propylene over $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$ catalyst. J.Catal. 27 (1972) 177-184.
- [72] J.D. Idol, Process for the manufacture of acrylonitrile. U.S. Patent 2 904 580 (1959).
- [73] C. Daniel u. G.W. Keulks, The catalytic oxidation of propylene. J.Catal. 24 (1972) 529-535.
- [74] F. Andreas u. K.H. Gröbe, Über die Herstellung und Verwendung von Propylen. Chem.Techn. 20 (1968) 151-159.
- [75] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen. Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 6.Aufl. 1961, Bd. II Teil 4, Tab. 24 142.
- [76] Ph. Batist, J.F.H. Bouwens u. G.C.A. Schuit, Bismuth molybdate catalysts. Preparation, Characterization and activity of different compounds in the Bi-Mo-O system. J.Catal. 25 (1972) 1-11.
- [77] Ph.A. Batist u. S.P. Lankhuijzen, Koechlinite. An active, selective and sensitive acrylonitrile catalyst. J.Catal. 28 (1973) 496-499.
- [78] Ph.A. Batist, A.H.W.M. der Kinderen, Y. Leeuwenburgh, F.A.M.G. Metz u. G.C.A. Schuit, The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate catalysts. IV: Dependence of activity on the structures of the catalyst. J.Catal. 12 (1968) 45-60.
- [79] J.M. Peacock, A.J. Parker, P.G. Ashmore u. J.A. Hockey, The oxidation of propene over bismuth oxide, molybdenum oxide, and bismuth molybdate catalysts. I: The preparation and testing of the catalysts. J.Catal. 15 (1969) 373-378.
- [80] F. Trifirò, H. Hoser u. R.D. Scarle, Relationship between structure and activity of mixed oxides as oxidation catalysts. I: Preparation and solid state reactions of Bi-molybdates. J.Catal. 25 (1972) 12-24.
- [81] B. Grzybowska, J. Haber u. J. Komorek, The chemistry of Bi-Mo oxide catalysts. I: Phase composition of catalysts and its relation to the structure of precursors. J.Catal. 25 (1972) 25-32.
- [82] R.S. Mann u. D.W. Ko, Kinetics of oxidation of 2-Methylpropene over bismuth-molybdate catalysts. J.Catal. 30 (1973) 276-282.
- [83] W.M.H. Sachtler, The mechanism of the catalytic oxidation of some organic molecules. Catal.Rev. 4 (1970) 27-49
- [84] H.H. Voge u. C.R. Adams, Catalytic oxidation of olefins. Adv.Catal. 17 (1967) 151-215 (bes. 185-200).

- [85] R.J. Sampson u. D. Shooter, Heterogeneous selective oxidation of hydrocarbons. In: Oxidation and Combustion, Hrsg. C.F.H. Tipper, Verlag Elsevier, Amsterdam 1965, Bd.1, S. 250-271.
- [86] G.C.A. Schuit, Bismuth molybdates as oxidation catalysts. *J.Less-Common Met.* 36 (1974) 329-338.
- [87] C.R. Adams u. T.J. Jennings, Investigation of the mechanism of catalytic oxidation of propylene to acrolein and acrylonitrile. *J.Catal.* 2 (1963) 63-68.
C.R. Adams u. T.J. Jennings, Mechanism studies of the catalytic oxidation of propylene. *J.Catal.* 3 (1964) 549-558.
- [88] H.H. Voge, C.D. Wagner u. D.P. Stevenson, Mechanism of propylene oxidation over cuprous oxide. *J.Catal.* 2 (1963) 58-62.
- [89] C.R. Adams, On the mechanism of olefin oxidation over bismuth molybdate. *Proc. 3rd Int.Congr.Catal.* Amsterdam 1964. Hrsg. W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit u. P. Zwietering. Verlag North Holland, Amsterdam 1965, S. 240-249.
- [90] W.M.H. Sachtler, Mechanism of the catalytic oxidations of propene to acrolein and of isomeric butenes to butadiene. *Rec.Trav.Chim.* 82 (1963) 243-245.
- [91] W.M.H. Sachtler u. N.H. de Boer, Catalytic oxidation of propylene to acrolein. *Proc. 3rd Int.Congr.Catal.*, Herausg. W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit u. P. Zwietering. Verlag North Holland, Amsterdam 1965, S. 252-263.
- [92] L.Ya. Margolis, On the mechanism of catalytic oxidation of hydrocarbons. *J.Catal.* 21 (1971) 93-101.
- [93] S.V. Gerei, E.V. Rozhkova u. Ya.B. Gorokhovatsky, Propylene and oxygen chemisorption on cupric oxide and cuprous oxide catalysts. *J.Catal.* 28 (1973) 341-350.
- [94] G.W. Keulks, The mechanism of oxygen atom incorporation into the products of propylene oxidation over bismuth molybdate. *J.Catal.* 19 (1970) 232-235.
- [95] R.D. Wragg, P.G. Ashmore u. J.A. Hockey, Selective oxidation of propene over bismuth molybdate catalysts: The oxidation of propene using ^{18}O labelled oxygen and catalyst. *J.Catal.* 22 (1971) 49-53.
- [96] J. Nováková u. P. Jirů, A comment on oxygen mobility during catalytic oxidation. *J.Catal.* 27 (1972) 155-163.
- [97] Ph.A. Batist, B.C. Lippens u. G.C.A. Schuit, The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate catalysts. *J.Catal.* 5 (1966) 55-64.

- [98] P.A. Batist, C.G.M. van de Moesdijk, I. Matsuura u. G.C.A. Schuit, The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdates. Promoters for the $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ catalyst. *J.Catal.* 20 (1971) 40-57.
- [99] I. Matsuura u. G.C.A. Schuit, Adsorption equilibria and rates of reactions of adsorbed compounds on reduced and oxidized Bi-Mo catalysts. *J.Catal.* 20 (1971) 19-39.
- [100] I. Matsuura u. G.C.A. Schuit, Adsorption and reaction of adsorbed species on Bi_2MoO_6 catalyst. Influence of sintering and of temperature of reduction. *J.Catal.* 25 (1972) 314-325.
- [101] R. Aris, Mathematical aspects of chemical reaction. *Ind. Eng.Chem.* 61,6 (1969) 17-29.
- [102] K.M. Sancier, A. Aoshima u. H. Wise, Charge transfer during redox of bismuth molybdate catalysts. *J.Catal.* 34 (1974) 257-266.
- [103] K. German, B. Grzybowska u. J. Haber, Active centers for oxidation of propylene on bismuth-molybdenum-oxygen catalysts. *Bull.Acad.Pol.Sci., Ser.Sci.Chim.* 21 (1973) 319-325.
- [104] H.E. Swift, J.E. Bozik u. J.A. Ondrey, Dehydrodimerization of propylene using bismuth oxide as the oxidant. *J.Catal.* 21 (1971) 212-224.
- [105] V.Ya. Shtern, The gas-phase oxidation of hydrocarbons. Verlag Pergamon Press, Oxford 1964, S. 527-564.
- [106] V.Ya. Shtern u. S.S.Polyak, Mechanism of oxidation of propylene. *Dokl.Akad.Nauk SSSR* 85 (1952) 161-164. *Ref. Chem.Abstr.* 46 (1952) 9397e.
- [107] C. Daniel u. G.W. Keulks, The catalytic oxidation of propylene. I: Evidence for surface initiated homogeneous reactions. *J.Catal.* 24 (1972) 529-535.
- [108] C. Daniel, J.R. Monnier u. G.W. Keulks, The catalytic oxidation of propylene. III: Additional evidence for surface-initiated, homogeneous reactions. *J.Catal.* 31 (1973) 360-368.
- [109] C.C. McCain u. G.W. Godin, Detection of homogeneous reactions in the presence of heterogeneous catalytic reaction. *Nature* 202 (1964) 692-693.
- [110] S. Kusuvara, Gas phase oxidation of propylene and acrolein. *Rev.Phys.Chem.Japan* 31 (1961) 34-41. *Ref.Chem.Abstr.* 55 (1961) 27028.
- [111] G.W. Keulks u. C.C. Chang, The kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation over silver catalysts. *J.Phys. Chem.* 74 (1970) 2590-2595

- [112] A.P. Gorshkov, I.K. Kolchin, A.M. Gribov u. L.Ya. Margolis, Conversion of the oxygen-containing products of propylene oxidation on bismuth molybdate. *Kinetika i Kataliz* 9 (1968) 1086-1093.
- [113] A.P. Gorshkov, G.V. Isagulyants, Yu.I. Derbentsev, L.Ya. Margolis u. I.K. Kolchin, Mechanism of propylene oxidation on a bismuth molybdenum catalyst. *Dokl.Akad.Nauk SSSR* 186 (1969) 827-830. *Ref.Chem.Abstr.* 71 (1969) 307 Nr. 80568v.
- [114] J.M. Peacock, A.J. Parker, P.G. Ashmore u. J.A. Hockey, The oxidation of propene over bismuth oxide, molybdenum oxide, and bismuth molybdate catalysts. IV: The selective oxidation of propene. *J.Catal.* 15 (1969) 398-406.
- [115] S.G. Gagarin, A.P. Gorshkov u. L.Ya. Margolis, A model of the transition state in catalytic oxidation of aliphatic aldehydes. *Kinetika i Kataliz* 13 (1972) 136-140. *Übers.:* *Kin.Catal.* 13 (1972) 117-120.
- [116] T. Seiyama, T. Uda, I. Mochida u. M. Egashira, Oxidative dehydroaromatization. III: The mechanism of oxidative dehydrodimerization process of C_3-C_6 olefins over $Bi_2O_3-SnO_2$ catalyst. *J.Catal.* 34 (1974) 29-34.
- [117] G.W. Keulks, J.L. Hall, Ch. Daniel u. K. Suzuki, The catalytic oxidation of propylene. IV: Preparation and characterization of -bismuth molybdate. *J.Catal.* 34 (1974) 79-97.
- [118] I. Matsuura, Adsorption equilibria of acrolein and ammonia on the bismuth molybdate kieselguhr catalyst. *J.Catal.* 33 (1974) 420-433.
- [119] R.K. Grasselli u. D.D. Suresh, Aspects of structure and activity in U-Sb-Oxide acrylonitrile catalysts. *J.Catal.* 25 (1972) 273-291.
- [120] T. Seiyama, M. Egashira, T. Sakamoto u. I. Aso, Oxidative dehydroaromatization. II: Oxidation of propylene over binary oxide catalysts containing bismuth or tin. *J.Catal.* 24 (1972) 76-81.
- [121] S.R. Morrison, Electron exchange processes in olefin oxidation. *J.Catal.* 34 (1974) 462-478.
- [122] I.K. Kolchin, S.S. Bobkov u. L.Ya. Margolis, Catalytic oxidation and ammonolysis of propylene on bismuth molybdate. *Neftekhimiya* 4 (1964) 301-307.
- [123] J.L. Callahan, R.K. Grasselli, E.C. Milberger u. H.A. Strecker, Oxidation and amoxidation of propylene over bismuth molybdate catalyst. *Ind.Eng.Chem.Prod.Res. Develop.* 9 (1970) 134-142.

- [124] A.I. Gelbshtein, Yu.M. Bakshi, S.S. Stroeve, N.V. Kulkova, V.L. Lapidus u. A.S. Sadovski, A study of the kinetics and mechanism of the oxidative ammonolysis and of the partial oxidation of propylene over bismuth-molybdenum catalyst. *Kinetika i Kataliz* 6 (1965) 1025-1032.
- [125] Ph.A. Batist, H.J. Prette u. G.C.A. Schuit, The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate. V: The kinetics of the oxidation; B. Experiments with continuous flow and recirculation; reduction and reoxidation of Bi-Mo. *J.Catal.* 15 (1969) 267-280.
- [126] A.N. Parfenov, D.A. Dulin, S.S. Stroeve u. A.I. Gelbshtein, Study of the mechanism of the oxidation of propylene on mixed oxide catalysts by the microcatalytic pulse method. *Kinetika i Kataliz* 11 (1970) 935-941.
- [127] Y. Moro-Oka, S. Tan u. A. Ozaki, Catalytic oxidation of olefin over oxide catalysts containing molybdenum. II: Variation of kinetic parameters of propylene oxidation with composition of cobalt-molybdenum binary oxide catalysts. *J.Catal.* 17 (1970) 125-131.
- [128] J. Cartlidge, L. McGrath u. S.H. Wilson, Mathematical modelling of olefin oxidation over oxide catalysts. I: Propene to acrolein over tin oxide-antimony oxide. *Trans.Instn.Chem.Engrs.* 52 (1974) 222-227.
- [129] R.R. Hudgins, Relative importance of intraparticle and interphase heat transport in gas-solid catalysis. *J.Catal.* 27 (1972) 462-465.
- [130] D.E. Mears, Tests for transport limitation in experimental catalytic reactors. *Ind.Eng.Process Des.Develop.* 10 (1971) 541-547.
- [131] P.B. Weisz u. C.D. Prater, Interpretation of measurements in experimental catalysis. *Adv.Catalysis* 6 (1954) 144-196 (hier: 167).
- [132] C.N. Satterfield, Mass transfer in heterogeneous catalysis. Verlag MIT Press, Cambridge-London 1970, S. 12 ff. und S. 41.
- [133] R. Aris, Introduction to the analysis of chemical reactors. Verlag Prentice Hall, Englewood Cliffs 1965, S. 297.
- [134] G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik. Verlag Chemie, Weinheim 1963, S. 106.
- [135] S. Ergun, *Chem.Eng.Progr.* 48 (1952) 89-94. Referiert in: R. Bird, W.E. Stewart u. E.N. Lightfoot, Transport phenomena. Verlag Wiley, New York-London 1960, S. 200.
- [136] E.R.G. Eckert, Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch. Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966, S. 31 ff.

- [137] E.Th. van der Laan, Notes on the diffusion type model for the longitudinal mixing in flow. Chem.Eng.Sci. 7 (1958) 187-191.
- [138] M.J. Box, A Parameter estimation criterion for multi-response models applicable when some observations are missing. ICI Research Note 69/29 (1969).
- [139] R.S. Anderssen u. P. Bloomfield, Numerical differentiation procedure for non-exact data. Numer.Math. 22 (1974) 157-182.
- [140] M.J.D. Powell, The local dependence of least squares cubic splines. SIAM J.Numer.Anal. 6 (1969) 398-413.
- [141] H. Späth, Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen. Verlag Oldenbourg, München-Wien 1973. S. 74-81.
- [142] N.R. Draper u. H. Smith, Applied regression analysis. Verlag Wiley, New York-London-Sidney 1966, S. 286.
- [143] G. Emig u. L.H. Hosten, On the reliability of parameter estimates in a set of simultaneous nonlinear differential equations. Chem.Eng.Sci. 29 (1974) 475-483.
- [144] G.E.P. Box u. W.G. Hunter, Sequential design of experiments for nonlinear models. Proc. IBM Sci.Comp.Symp.Stat. 1963, Verlag IBM, White Plains (N.Y.) 1965, S. 113-137.
- [145] L.H. Hosten, Sequential experimental design for optimal model discrimination and precise parameter estimation. NATO sponsored advanced study institute: Analysis of fluid-solid catalytic systems, Gent 1974. Preprint S. 15 ff.
- [146] C.W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations. Verlag Wiley, Englewood Cliffs 1971, S. 150 ff.
Verbesserung: P.J. Nicolai, DIFSUB for solution of ordinary differential equations. Comm. ACM 16 (1973) 448.
- [147] B. Carnahan, H.A. Luther u. J.O. Wilkes, Applied numerical methods. Verlag Wiley, New York-London-Sidney-Toronto 1969, S. 441 f.
- [148] D.W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear problems. J.Soc.Ind.Appl.Math. 11 (1963) 431-441.
- [149] M.J.D. Powell, A survey of numerical methods for unconstrained optimization. In: Studies in optimization 1. SIAM, Philadelphia 1970, S. 43ff.
- [150] W.C. Davidon, Variable metric method for minimization. A.E.C. Research and Development Report ANL-5990 (1959).
- [151] R. Fletcher u. M.J.D. Powell, A rapidly convergent method for minimization. Computer J. 6 (1963) 163-168.

- [152] G.W. Stewart III, A modification of Davidon's minimization method to accept difference approximations to derivatives. *J.Ass.Comp.Mach.* 14 (1967) 72.
- [153] S.A. Lill, A modified Davidon method for finding the minimum of a function, using difference approximation for derivatives. *Computer J.* 13 (1970) 111-113.
Corrections: *Computer J.* 14 (1971) 106.
- [154] M.J.D. Powell, An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer J.* 7 (1964) 155-162.
- [155] J.A. Nelder u. R. Mead, A simplex method for function minimization. *Computer J.* 7 (1965) 308-313.
U. Hoffmann u. E. Richter, SIMPNM. Programmbibliothek Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [156] M. Köppner, POWELL. Programmbibliothek Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [157] C.E. Forsythe u. C.B. Moler, Computer-Verfahren für lineare algebraische Systeme. Verlag Oldenbourg, München-Wien 1971, S. 76 ff.
- [158] SUBROUTINE EIGEN, Programmbibliothek des Universitäts-Rechenzentrums Erlangen.
- [159] R.S. Martin, G. Peters u. J.H. Wilkinson, Symmetric decomposition of a positive matrix. *Numer.Math.* 7 (1965) 362-383.
- [160] G.H. Golub, Matrix decompositions and statistical calculations. In: R.C. Milton u. J.A. Nelder, eds., Statistical computation. Verlag Academic Press, New York - London 1969, S. 365 ff.
P.E. Gill, G.H. Golub, W. Murray u. M.A. Saunders, Methods for modifying factorizations. *Math.Computation* 28 (1974) 505-535.
- [161] U. Hoffmann u. H. Hofmann, Einführung in die Optimierung. Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 153 ff.
- [162] F.R. Kappler, FIBONA, Programmbibliothek Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg
- [163] G.D. Smith, Numerical solution of partial differential equations. Verlag Oxford University Press, London - New York - Toronto 1969.
- [164] R.S. Varga, Matrix iterative analysis. Verlag Prentice Hall, Englewood Cliffs 1962.
- [165] E.E. Petersen, Chemical reaction analysis. Verlag Prentice Hall, Englewood Cliffs 1965, S. 220 f.

- [166] H. Späth, Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen. Verlag Oldenbourg, München 1973, S. 35 f.
- [167] G. Nagel u. R. Adler, Anwendung der Kollokationsmethode auf die Berechnung polytroper Reaktoren. Chem.Techn. 23 (1971) 335-341.
- [168] P. Henrici, Discrete variable methods in ordinary differential equations. Verlag Wiley, New York - London - Sidney 1968, S. 385.
- [169] L. Collatz, The numerical treatment of ordinary differential equations. Verlag Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1966, S. 164 ff.
- [170] H.R. Schwarz, H. Rutishauser u. E. Stiefel, Numerik symmetrischer Matrizen. Verlag Teubner, Stuttgart 1972, S. 28.
- [171] L. Lapidus u. J.H. Seinfeld, Numerical solution of ordinary differential equations. Verlag Academic Press, New York - London 1971, S. 17.
- [172] H.R. Schwarz, H. Rutishauser u. E. Stiefel, Numerik symmetrischer Matrizen. Verlag Teubner, Stuttgart 1972, S. 22.
- [173] E.E. Osborne, On pre-conditioning of matrices. J.Ass. Comput.Mach. 7 (1960) 338-345.
- [174] A. Ralston, A first course in numerical analysis. Verlag McGraw-Hill, New York etc. 1965, S. 233.
E. Isaacson u. H.B. Keller, Analyse numerischer Verfahren. Verlag H. Deutsch, Zürich - Frankfurt 1973, S. 203 ff.
- [175] J.R. Westlake, A handbook of numerical matrix inversion and solution of linear equations. Verlag Wiley, New York - London - Sidney 1968, S. 139.
- [176] G.E. Forsythe u. E.G. Straus, On best conditional matrices. Proc.Amer.Math.Soc. 6 (1955) 340-345. Ref. in [160].
- [177] VDI-Wärmeatlas, VDI Verlag Düsseldorf 1963.
- [178] G.E.P. Box, Fitting empirical data. Ann.N.Y.Acad.Sci. 86 (1960) 792-816.
- [179] G. Emig u. M. Köppner, Die Methode der Quasilinearisierung zur Ermittlung kinetischer Parameter. Chem.Eng.Sci. 29 (1974) 2339-2353.
- [180] H. Hofmann, Privatmitteilung 1975.
- [181] G. Emig, Planung und Auswertung von Versuchen zur Parameterermittlung in Modellen in Form gewöhnlicher nicht-linearer Differentialgleichungen. Habilitationsschrift, Erlangen 1975.

- [182] A.C. Atkinson u. W.G. Hunter, The design of experiments for parameter estimation. *Technometrics* 10 (1968) 271-289.
M.J. Box, The occurrence of replications in optimale designs of experiments to estimate parameters in non-linear models. *J.Roy.Stat.Soc. B* 30 (1968) 290-302.
- [183] E.S. Pearson u. H.O. Hartley, *Biometrika Tables for Statisticians*, Bd. 1, S. 172. Cambridge University Press, 3. Aufl. 1970.
- [184] J.J. Carberry u. M.M. Wendel, A computer model of the fixed bed catalytic reactor: The adiabatic and quasi-adiabatic cases. *Amer.Inst.Chem.Engrs.J.* 2 (1963) 129-133.
- [185] M. Niwa u. Y. Murakami, Study on olefin oxidation by periodic pulse technique. I. Propylene oxidation into acrolein using various oxide catalysts. *J.Catal.* 26 (1972) 359-369.
- [186] J.M. Peacock, A.J. Parker, P.G. Ashmore u. J.A. Hockey, The oxidation of propene over bismuth oxide, molybdenum oxide and bismuth molybdate catalysts. III. Electrical conductivities of bismuth molybdate, MoO_3 and Bi_2O_3 . *J.Catal.* 15 (1969) 387-397.

Herrn Prof. Dr. H. Hofmann danke ich für seine Anregungen und vielseitige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich den Herren Schneider, Scheler, Roth und Richter für ihre Hilfe beim Bau der Apparatur und Herrn Gerhard für seine Gewissenhaftigkeit und sein Engagement bei der Durchführung der Versuche.

Schließlich gilt mein Dank den Damen Jamin und Schwarz für die Anfertigung des Textes und der Zeichnungen.

Die umfangreichen Rechnungen wurden auf der CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg bearbeitet.

Lebenslauf

8.1.1940	geboren in Bensheim Vater: Fritz Köppner, Prokurist Mutter: Wilhelmine geb. Draudt
1947 - 1950	Volksschule Bensheim
1950 - 1959	Altes Kurfürstliches Gymnasium Bensheim
25.2.1959	Abitur
1959 - 1965	Chemiestudium Technische Hochschule Darmstadt
20.9.1965	Diplom-Hauptprüfung (Hauptfach: Chemische Technologie)
1.7.1965 - 31.5.1966	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
1.6.1966 - 31.5.1968	Verwalter der Dienstgeschäfte eines Wissenschaftlichen Assisten- ten beim Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen- Nürnberg
seit 1.6.1968	Wissenschaftlicher Assistent beim Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990